

ИННОВАЦИОННАЯ
ШКОЛА

ФГОС



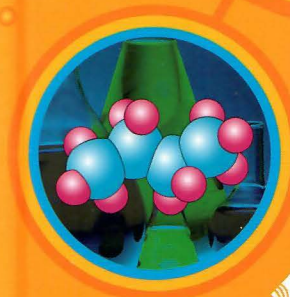
ИННОВАЦИОННАЯ
ШКОЛА

ФГОС

И.И. Новошинский, Н.С. Новошинская

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УГЛУБЛЁННЫЙ
УРОВЕНЬ



10

И.И. Новошинский
Н.С. Новошинская

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

10



«РУССКОЕ СЛОВО»

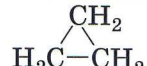
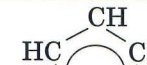


«РУССКОЕ СЛОВО»





9 785533 030922


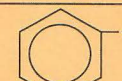


УГЛЕВОДОРОДЫ

Класс углеводородов	Общая формула	Тип гибридизации	Виды связей углерод—углерод	Пример
Алифатические (ациклические)				
Алканы	C_nH_{2n+2}	sp^3	σ	CH_4 метан
Алкены	C_nH_{2n}	sp^2	σ и π	$H_2C=CH_2$ этен
Алкадиены	C_nH_{2n-2}	sp^2	σ и 2π	$H_2C=CH-CH=CH_2$ бутадиен-1,3
Алкины	C_nH_{2n-2}	sp	σ и 2π	$HC\equiv CH$ этин
Карбоциклические				
Циклоалканы	C_nH_{2n}	sp^3	σ	 циклопропан
Арены	C_nH_{2n-6}	sp^2	σ и единое π -электронное облако	 бензол

УГЛЕВОДОРОДНЫЕ РАДИКАЛЫ

Предельные			
CH_3- метил	CH_3-CH_2- этил	$CH_3-CH_2-CH_2-$ пропил	$CH_3-\underset{ }{CH}-CH_3$ изопропил
	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ бутил		$CH_3-CH_2-\underset{ }{CH}-CH_3$ втор-бутил
	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2- \end{array}$ изобутил		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ трет-бутил \end{array}$
Непредельные			
$CH_2=CH-$ винил	$CH\equiv C-$ этинил	$CH_2=CH-CH_2-$ аллил	
Ароматические			
 фенил (Ph)	 бензил		

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Функциональная группа	Название группы	Общая формула соединений	Класс соединений	Пример
$-F$ $-Cl$ $-Br$ $-I$ $(-I)$	Фтор Хлор Бром Иод (Галоген)	$R-I$	Галогенопроизводные углеводородов	C_2H_5-Cl хлорэтан  бромбензол
$-OH$	Гидроксильная (гидроксил)	$R-OH$	Спирты	C_2H_5-OH этанол
			Фенолы	 фенол
$>C=O$	Карбонильная (карбонил)	$\begin{array}{l} (R_1)R \\ (R_2)R \end{array} >C=O$ $R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Кетоны	$CH_3-\overset{\overset{O}{ }}{C}-CH_3$ пропанон (ацетон)
			Альдегиды	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ этаналь (уксусный альдегид)
$-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	Карбоксильная (карбоксил)	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	Карбоновые кислоты	CH_3COOH уксусная кислота
$-O-$	Эфирная (алкокси)	$(R_1)R-O-R(R_2)$	Простые эфиры	$CH_3-O-C_2H_5$ метилэтиловый эфир
$-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O- \end{array}$	Сложноэфирная	$(R_1)R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-R(R_2) \end{array}$	Сложные эфиры	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow O-C_2H_5 \end{array}$ этиловый эфир уксусной кислоты
$-NO_2$	Нитрогруппа	$R-NO_2$	Нитросоединения	CH_3-NO_2 нитрометан  нитробензол
$-NH_2$	Аминогруппа	$R-NH_2$	Первичные амины	$C_2H_5-NH_2$ этиламин  анилин

ФГОС
ИННОВАЦИОННАЯ ШКОЛА

И.И. Новошинский
Н.С. Новошинская

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ ДЛЯ 10 КЛАССА
ОБЩЕОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ
УГЛУБЛЁННЫЙ УРОВЕНЬ**

*3-е издание,
дополненное и переработанное*

Соответствует
Федеральному государственному
образовательному стандарту

Москва
«Русское слово»

УДК 373.167.1:54*10(075.3)

ББК 24.2я72

Н74

Новошинский, Иван Иванович.

Н74 Органическая химия: учебное пособие для 10 класса общеобразовательных организаций. Углублённый уровень / И.И. Новошинский, Н.С. Новошинская. — 3-е изд., доп. и перераб. — Москва : Русское слово — учебник, 2024. — 392 с. — (ФГОС. Инновационная школа).

ISBN 978-5-533-03092-2.

Учебное пособие «Органическая химия» для углублённого изучения предмета соответствует Федеральному государственному образовательному стандарту среднего общего образования и федеральной рабочей программе по учебному предмету «Химия» (углублённый уровень).

В основу курса положена классификация органических соединений по функциональным группам. Особое внимание уделено генетической связи не только между классами органических соединений, но и между всеми веществами природы.

Доступный язык изложения, богатый иллюстративный материал, разнообразные задания — всё это поможет учащимся усвоить основы органической химии и успешно подготовиться к любым формам контроля знаний, в том числе к *Единому государственному экзамену*.

УДК 373.167.1:54*10(075.3)

ББК 24.2я72

© Новошинский И.И., 2021, 2024

© Новошинская Н.С., 2021, 2024

© ООО «Русское слово — учебник», 2021, 2024

ISBN 978-5-533-03092-2

Предисловие

Нельзя не удивляться, оглядываясь назад, какой огромный шаг сделала органическая химия за время своего существования. Несравненно больше, однако, предстоит ей впереди.

А.М. Бутлеров

Курс органической химии построен с опорой на те знания, которые вы приобрели при изучении общей и неорганической химии. Для изучения органической химии необходимо знание современных представлений о строении атома и природе химической связи, об основных закономерностях протекания химических процессов и т.д.

Теоретический фундамент органической химии составляет теория химического строения органических соединений, основы которой разработал русский учёный А.М. Бутлеров более 100 лет назад. В настоящее время она дополнена современными представлениями о природе химической связи, причинах протекания реакций. Вам необходимо усвоить все положения данной теории и научиться использовать их при изучении различных органических веществ.

В основу построения курса положена классификация органических соединений по функциональным группам. Вначале рассматриваются углеводороды разных типов, включая и ароматические, затем функциональные производные углеводородов: галогенопроизводные, гидроксильные производные и т.д. Выбранный порядок изложения позволяет выделить значение функциональной группы как главного фактора, определяющего свойства органических веществ. При отборе фактического материала в первую очередь учитывалась практическая значимость органических веществ, получивших применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, быту. Особое внимание уделено генетической связи не только между классами органических соединений, но и между всеми веществами природы — органическими и неорганическими.

Научные термины, основные понятия, формулировки, обобщения в тексте выделены различным шрифтом или специальными знаками. Для поиска важнейших понятий используйте предметный указатель, который помещён в конце пособия.

После параграфов приведены разнообразные задания, в том числе и расчётные задачи. Их выполнение будет способствовать усвоению материала и поможет вам при самоконтроле. Некоторые задания составлены в форме тестов, аналогичных тестам ЕГЭ. Ответы на расчётные задачи даны в конце пособия.

Изучение полного курса органической химии, изложенного в пособии, позволит вам подготовиться к любым формам контроля знаний по химии, в том числе и к Единому государственному экзамену.

Условные обозначения



Материал, на который следует обратить особое внимание



Пример решения задачи, выполнения задания



Лабораторный опыт



Задания, содержащие тестовую часть



Материал для тех, кто желает углубить знания по химии



Творческие, проектные и исследовательские задания

ВВЕДЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

§ 1

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ КАК НАУКА

Повторите: круговорот углерода в природе; строение и свойства веществ молекулярного и немолекулярного строения.

ПРЕДМЕТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В курсе химии 9 класса вы познакомились с органическими веществами, узнали, что обязательной составной частью всех органических соединений является химический элемент углерод.

Сведения об органических веществах и их превращениях были известны человеку с глубокой древности. Люди умели готовить вино, выделять сахар из сахарного тростника, получать уксус из прокисшего вина, эфирные вещества и красители из растений. Все вещества делили на минеральные, растительные и животные. В конце XVIII в. химики установили, что вещества животного и растительного происхождения состоят в основном из углерода и водорода, а такие элементы, как кислород, сера, азот, фосфор, встречаются не во всех органических веществах.

Как наука органическая химия сформировалась сравнительно недавно. Впервые это понятие появилось в учебнике Й. Берцелиуса в 1806 г.: «Та часть физиологии, которая описывает состав живых тел с протекающими в них химическими процессами, называется *органической химией*».

Во времена Берцелиуса химики не знали строения органических веществ, не умели их получать искусственно из неорганических. Они полагали, что органические вещества могут образоваться только в организмах растений, животных или человека под действием особой «жизненной силы». Этот взгляд

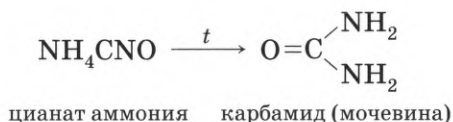


Йёнс Якоб Берцелиус
(1779—1848)

Шведский химик, почётный иностранный академик Петербургской академии наук. Его исследования охватывают все главные проблемы общей химии первой половины XIX в. Он ввёл современные обозначения химических элементов, открыл элементы церий, селен, торий, впервые получил кремний, титан, тантал, цирконий. Берцелиус развил электрохимическую теорию химической связи, представления об изомерии, ввёл понятие аллотропии.

на происхождение органических веществ получил название *витализм* (от лат. *vitalis* — жизненный). Сторонники этого учения отрицали возможность получения органических веществ вне живого организма. Поэтому Берцелиус определил органическую химию как «химию растительных или животных веществ, образующихся под влиянием жизненной силы».

Учение о жизненной силе тормозило развитие науки. Однако оно вскоре было опровергнуто практикой, химическими экспериментами. Так, в 1828 г. немецкий химик Ф. Вёлер показал, что при нагревании водного раствора неорганического вещества цианата аммония получается органическое вещество *мочевина* (продукт распада белков в организме человека и животных):



Ф. Вёлер писал Й. Берцелиусу: «Я не в силах больше молчать и должен сообщить вам, что могу получать мочевины без помощи собаки, человека и вообще без участия какого-либо живого существа...»



Фридрих Вёлер
(1800—1882)

Немецкий химик, иностранный член Петербургской академии наук. Он разработал новые методы получения ряда веществ. В 1824 г. Вёлер впервые синтезировал из неорганических веществ щавелевую кислоту, а в 1828 г. — мочевины и этим нанёс удар по виталистической теории. Его исследования посвящены как неорганической, так и органической химии. Он открыл циановую кислоту, получил алюминий, бериллий и иттрий.

После этого открытия было синтезировано много органических соединений: в 1842 г. русский учёный Н.Н. Зинин получил *анилин*, который ранее выделяли из природного красителя индиго, в 1845 г. немецкий химик А. Кольбе синтезировал *уксусную кислоту*, в 1854 г. французский учёный М. Бертло искусственным путём получил *жиры* (он же получил ацетилен), а в 1861 г. русский химик А.М. Бутлеров — *сахаристое вещество*.

Дальнейшее развитие *органического синтеза* нанесло окончательный удар идеалистическому учению о «жизненной силе». Синтез (от греч. *synthesis* — соединение) стал важнейшим способом получения органических веществ. Осознание возможности синтеза органических веществ из неорганических позволило учёным сделать следующие выводы:



- ♦ При образовании органических веществ действуют те же законы, что и при образовании неорганических веществ.
- ♦ Резкой грани между органическими и неорганическими веществами не существует.

Из курса биологии, из темы «Круговорот углерода в природе» вам известно, что из неорганических веществ образуются органические, а последние могут превращаться в неорганические. Следовательно, все вещества природы едины, взаимосвязаны.

Итак, все органические вещества представляют собой соединения углерода (к органическим веществам не относят оксиды углерода, угольную кислоту и её соли, карбиды). Эти соединения изучает органическая химия.

Органическая химия — это наука о соединениях углерода.

Демонстрируя постепенное усложнение веществ, раскрывая их разнообразные превращения, она помогает понять эволюцию веществ в природе и материальные основы жизнедеятельности организмов.

Научное познание всё в большей степени проникает в мир атомов и молекул. В связи с этим органическая химия всё больше ориентируется на взаимодействие со всеми естественными науками, и прежде всего с физикой. Химики-органики используют возможности квантовой химии, что знаменует укрепление позиций количественного подхода в исследованиях. Информативные физические методы используются для установления строения и пространственной организации молекул органических соединений, а также для выявления механизмов реакций.

Органическая химия служит фундаментом для многих наук, изучающих живую природу, в частности для молекулярной биологии, биохимии, фармакологии.

Органические вещества взаимосвязаны не только между собой, но и с неорганическими веществами. Взаимодействие органической и неорганической химии привело к возникновению особой химической дисциплины, изучающей органические производные различных элементов — металлов, кремния, фосфора, бора и т.д. В середине прошлого века академик А.Н. Несмеянов предложил название этой дисциплины — элементоорганическая химия. Элементоорганические соединения используют в современной технике и медицине. Прогресс в области органической химии направлен и на решение экологических проблем: совершенствование процессов переработки сырья, уменьшение вредных выбросов в атмосферу, создание безотходных производств и т.д.



Александр Николаевич Несмеянов

(1899–1980)

Профессор, академик. Долгие годы был ректором Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Основатель научной школы химии элементоорганических соединений. Синтезировал органические соединения олова, свинца, сурьмы, ртути и других металлов, а также фосфорорганические и фторорганические соединения. Сформировал новое направление химических исследований по созданию синтетических пищевых продуктов.

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Несмотря на отсутствие принципиальной разницы между неорганическими и органическими веществами (законы химии едины в отношении любых химических объектов), последние обладают некоторыми особенностями (табл. 1), которые послужили причиной выделения органической химии в отдельную область химической науки.

Таблица 1

Сравнение неорганических и органических веществ

Неорганические вещества	Органические вещества
Нет ни одного химического элемента, который входил бы в состав всех неорганических веществ	Составной частью всех органических веществ является <i>углерод</i>
В образовании неорганических веществ участвуют практически все элементы Периодической системы. Так, глина и вода, питьевая сода и поваренная соль, сульфиды и нитраты и т.д. образованы атомами разных элементов	В образовании органических веществ кроме углерода принимают участие небольшое число элементов; в их состав почти всегда входит водород, часто кислород и азот, реже сера, фосфор, галогены. Например, одни органические вещества состоят всего лишь из двух элементов: углерода и водорода (метан, пропан, парафин и др.), другие — из трёх элементов: углерода, водорода и кислорода (спирты, органические кислоты, углеводы, жиры и др.)
Неорганических веществ известно около 500 тыс.	Число органических соединений выражается в миллионах
Известно лишь небольшое число неорганических веществ, молекулы которых образованы <i>недлинными</i> (2–8 атомов) <i>цепями</i> из одинаковых атомов кислорода, серы, фосфора, кремния, азота	Одна из причин многообразия органических веществ — способность атомов углерода соединяться друг с другом, образуя <i>цепи</i> практически <i>неограниченной длины</i> и разного строения — прямые, разветвлённые, циклические

Неорганические вещества	Органические вещества
Большинство неорганических веществ образованы <i>ионными или полярными ковалентными</i> связями. Поэтому неорганические вещества имеют преимущественно <i>немолекулярное</i> строение, являются твёрдыми и тугоплавкими, относятся к электролитам	В молекулах органических соединений связь атомов углерода с атомами других элементов <i>ковалентная слабополярная</i> , а между атомами углерода — <i>неполярная</i> . Поэтому большинство органических веществ имеют <i>молекулярное</i> строение, являются газами, жидкостями, твёрдыми веществами с низкой температурой плавления, относятся к неэлектролитам
Большинство неорганических веществ <i>негорючи</i> (не горят на воздухе)	Большинство органических веществ <i>горючи</i> (горят на воздухе)
Неорганические вещества являются основным материалом неживой природы	Органические соединения являются основным материалом, из которого построены организмы растений и животных (живая природа)

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Синтезы каких веществ послужили в истории науки опровержением учения о «жизненной силе»?
2. Почему органическую химию выделили в отдельный раздел химии?
3. Перечислите особенности органических соединений в сравнении с неорганическими веществами.
4. Назовите органические вещества, используемые человеком в быту.
5. Разделите следующие соединения на органические и неорганические: метан CH_4 , оксид углерода(IV) CO_2 , сероуглерод CS_2 , хлорметан CH_3Cl , дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорметан CHCl_3 , тетрахлорметан CCl_4 , карбид алюминия Al_4C_3 .
6. Выберите ряд, в котором все формулы соответствуют веществам: 1) молекулярного строения; 2) немолекулярного строения.

а) CaCl_2 , SO_2 , CH_4 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_3 , SO_2
б) C_2H_6 , NH_3 , CH_3COOH , CO_2	д) MgO , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Na_2SO_4 , C_3H_8
в) CH_3COONa , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl , MgO	е) $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CH_3COOH , CH_4 , KCl
7. Вам известно, что глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ образуется в процессе фотосинтеза из неорганических веществ, а при окислении (в процессе дыхания) она превращается в исходные вещества. Напишите уравнения описанных реакций.
8. Объясните, почему углерод называют элементом живой природы. Вспомните, какой элемент — главный в царстве минералов и горных пород. Ответ обоснуйте.

- ★
- 9. Проект.** Объединившись с товарищами, подготовьте презентацию на тему «Применение человеком органических веществ». Включите в неё сведения об органических веществах природного происхождения и синтетических; об их применении в народном хозяйстве и быту.

При подготовке презентации опирайтесь на свой жизненный опыт, а также используйте дополнительные источники информации.

- 10. Проект.** Используя книгу К. Манолова «Великие химики» (в 2 т.; М.: Мир, 1985) или другие доступные вам источники информации, подготовьте для стенда «Выдающиеся химики мира» заметки, посвящённые жизни и научной деятельности учёных, упомянутых в тексте § 1.

§ 2

ТЕОРИЯ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А.М. БУТЛЕРОВА

Повторите: электронные и структурные формулы соединений; значение периодического закона.

ПРЕДПОСЫЛКИ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ТЕОРИИ

К середине XIX в. органическая химия представляла собой сумму разрозненных сведений о колоссальном количестве органических соединений. Каждое новое вещество изучали независимо от других. Было известно много фактов, которые учёные не могли объяснить. Например, почему углерод образует такое большое количество соединений (вам известно, что органических веществ значительно больше, чем неорганических); почему вещества, имеющие один и тот же качественный и количественный состав, различаются по свойствам. Такие вещества Й. Берцелиус назвал изомерами. Например, известные вам глюкоза и фруктоза имеют одинаковый состав $C_6H_{12}O_6$, но различные свойства. Неясно было, какова валентность углерода в органических соединениях, так как количественный состав многих из них, казалось, не соответствует известным валентностям углерода: C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_2H_2 и т.д. Многие учёные отрицали возможность познания строения молекул, а зачастую не признавали и реального существования молекул и атомов. Состав одного и того же вещества выражали не одной формулой, а несколькими, в зависимости от того, сколько различных превращений оно претерпевало. Например, уксусной кислоте приписывали два десятка формул. Вместе с тем развивающиеся промышленность и торговля требовали получения веществ, которых не могла дать человеку природа. Так, текстильной промышленности нужны были красители, медицине —

лекарственные препараты, необходимо было совершенствовать методы переработки сельскохозяйственной продукции и т.д. Но развитию новых методов синтеза органических веществ мешало недостаточное теоретическое обоснование практических задач.

В 50-е гг. XIX в. были сделаны важные открытия, которые создали предпосылки для разработки теории химического строения органических соединений.

Английский химик Э. Франклэнд ввёл понятие «валентность». Развивая учение о валентности, немецкие химики Ф. Кекуле и А. Кольбе обосновали четырёхвалентность углерода в органических соединениях. Шотландский исследователь А. Купер и независимо от него немецкий химик Ф. Кекуле установили способность атомов углерода соединяться друг с другом с образованием цепей.

В 1860 г. в немецком городе Карлсруэ на Международном съезде химиков были окончательно определены понятия «атом» и «молекула».

Однако это были лишь отдельные идеи. А нужна была теория, которая могла бы не только объяснять накопившиеся факты, но и предсказывать свойства и строение веществ. Такую теорию, опираясь на труды своих предшественников, создал выдающийся русский химик Александр Михайлович Бутлеров. Он был убеждён в том, что атомы в молекулах соединены в определённом порядке, что строение молекулы познаваемо и что именно оно определяет свойства вещества.



Александр Михайлович Бутлеров
(1828—1886)

Русский химик, профессор Казанского и Петербургского университетов, академик Российской академии наук, творец теории химического строения, ставшей фундаментом органической химии, создатель крупнейшей отечественной школы химиков-органиков. А.М. Бутлеров написал «Введение к полному изучению органической химии» — первое в истории науки руководство, основанное на теории химического строения.

Учёный предсказал и изучил изомерию многих органических соединений, исследовал реакцию полимеризации, заложил основы синтеза высокомолекулярных соединений. Синтезировал многие органические вещества.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основные идеи созданной им теории А.М. Бутлеров изложил в докладе «О химическом строении вещества» на съезде немецких естествоиспытате-

лей и врачей в Шпейере 19 сентября 1861 г.: «...химическая натура сложной частицы определяется натурой элементарных составных частей, количеством их и химическим* строением».

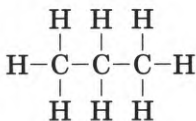
С использованием современной терминологии суть теории А.М. Бутлерова можно выразить в виде нескольких положений.

1. Атомы в молекулах органических веществ соединены между собой химическими связями в определённой последовательности согласно их валентности. Углерод в органических веществах четырёхвалентен.

Порядок связи атомов в молекуле Бутлеров назвал **химическим строением**.

Химическое строение молекулы органического соединения выражают структурной формулой (развёрнутой, сокращённой или скелетной), которая для данного вещества является *единственной*. В развёрнутой формуле чёрточками обозначают все связи (т.е. число чёрточек равно валентности атома), а в сокращённой — только связи между атомами углерода. При написании структурной формулы органического соединения учитывают *четырёхвалентность* углерода, а также способность его атомов соединяться в *цепи*, образовывать *двойные и тройные связи* и *циклы*.

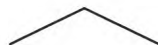
Например, для пропана C_3H_8 :



развёрнутая структурная
формула



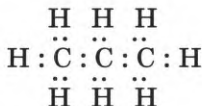
сокращённая структурная
формула



скелетная
структурная формула

Способность атомов углерода соединяться друг с другом в цепи является одной из причин многообразия органических соединений.

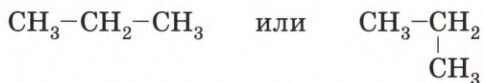
Иногда для того, чтобы показать природу химической связи и объяснить механизм реакции, пользуются электронными формулами. Они также показывают порядок соединения атомов в молекуле:



электронная формула пропана

* Строение молекул веществ А.М. Бутлеров называл химическим, потому что определять его можно химическими методами, изучая превращения веществ.

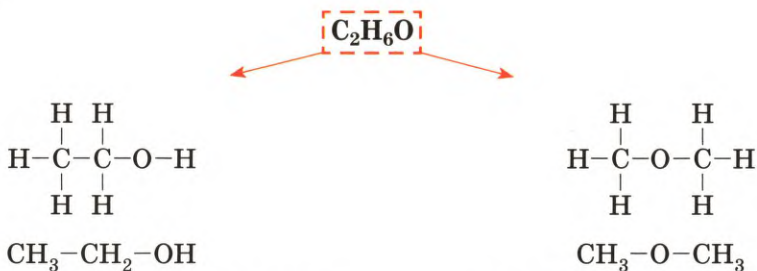
Следует иметь в виду, что структурная и электронная формулы молекулы отражают только последовательность соединения атомов, но не показывают, как эти атомы расположены в пространстве. Поэтому, как бы мы ни изобразили структурную формулу пропана:



это будет формула одной и той же молекулы, так как порядок соединения атомов не изменяется.

2. Свойства (физические и химические) органических соединений зависят не только от их качественного и количественного состава, но и от порядка расположения атомов в молекуле, т.е. от химического строения молекулы.

Из этого следует, что вещества, имеющие один и тот же состав (описываемый одинаковой молекулярной формулой) и одну и ту же молекулярную массу, могут иметь разные физические и химические свойства. Например, составу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ соответствуют два вещества — этиловый спирт и диметиловый эфир:



Этиловый спирт — это жидкость с температурой кипения $78,4^\circ\text{C}$, взаимодействует с натрием.

Диметиловый эфир — это газ с температурой кипения $-23,7^\circ\text{C}$, не взаимодействует с натрием.

Вещества, имеющие одинаковый качественный и количественный состав молекул (т.е. одинаковую молекулярную формулу), но различное химическое строение и обладающие поэтому разными физическими и химическими свойствами, называют **изомерами**.

Явление существования изомеров называют **изомерией** (от греч. *isos* — равный, подобный и *meros* — доля, часть).

Этиловый спирт и диметиловый эфир — изомеры, так как их состав описывает одна и та же молекулярная формула (брутто-формула) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, но они имеют различные структурные формулы.

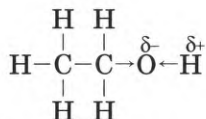
Следовательно, для характеристики органического вещества недостаточно знать его молекулярную формулу, необходимо изучить его свойства и определить класс, к которому относится данное вещество.

Поскольку изомеры имеют одинаковую молекулярную формулу, но разное строение и различаются по свойствам, в органической химии чаще пользуются структурными формулами. При этом предпочтение отдают сокращённым структурным формулам, поскольку они менее громоздки и в то же время дают представление о порядке связи атомов в молекуле.

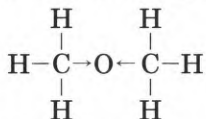
Явление изомерии распространено среди органических веществ (в отличие от неорганических). Это ещё одна причина многообразия органических веществ.

3. Изучая свойства вещества, можно определить химическое строение его молекулы, а по строению молекулы — предсказать свойства вещества.

Так, в молекуле спирта



наиболее электроотрицательным является атом кислорода. Он связан с атомом водорода, от которого оттягивает электронную плотность, что обуславливает полярность связи О—Н. Поэтому данный атом водорода становится более подвижным (реакционно-способным) по сравнению с другими атомами водорода. В молекуле диметилового эфира



все атомы водорода равноценны, они не соединены с атомом кислорода, поэтому их подвижность незначительна. Отсюда следует, что спирт может проявлять кислотные свойства (вступает в реакцию с натрием), а эфир не проявляет кислотных свойств (не вступает в реакцию с натрием).

4. Атомы или группы атомов, образующие молекулу, взаимно влияют друг на друга, от чего зависят и химические свойства соединения.

В наибольшей степени проявляется взаимное влияние атомов, непосредственно связанных между собой. За счёт различной электроотрицательности атомов электронная плотность в молекуле перераспределяется, увеличивается или уменьшается полярность связей, что влияет на их прочность. Это положение в равной степени относится как к органическим, так и к неорганическим веществам. Например, известно, что сероводородная кислота — слабая, а соляная — сильная. Различная сила кислот объясняется

различной полярностью связей Н–Э, которая может быть охарактеризована разностью значений электроотрицательности атомов. Связь Н–Сl в отличие от связи Н–S более полярна (разность электроотрицательностей атомов составляет 0,73 против 0,5), общая электронная пара (электронная плотность) сильно смещена к атому хлора, поэтому диссоциация по такой связи протекает легче. В дальнейшем на конкретных примерах будет рассмотрено также взаимное влияние атомов, непосредственно между собой не связанных.

ЗНАЧЕНИЕ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

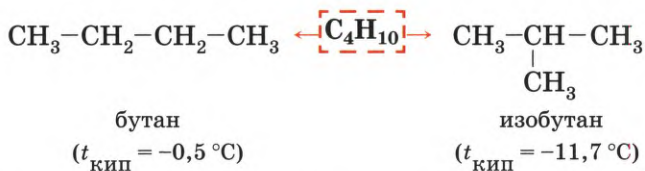
Академик А.Н. Несмеянов писал: «Вряд ли можно назвать другую отрасль науки, в которой единственная теория занимала бы такое доминирующее и определяющее курс положение, как теория строения А.М. Бутлерова в органической химии. Более ста лет она служит стержнем развития и расцвета этой науки». Значение учения о строении органических соединений для органической химии можно сравнить со значением периодического закона и Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева для неорганической химии.

♦ Теория строения органических соединений позволила учёным:

взглянуть на молекулу как на *систему*, в которой существует строгий порядок связей между атомами, показать возможность познания этих связей; *систематизировать* весь накопившийся материал и *обобщить* достижения в области органической химии;

не только *объяснять* известные в науке факты, но и *предсказывать* (*прогнозировать*) ещё неизвестные — существование новых веществ, их свойства и пути синтеза.

Теория А.М. Бутлерова устранила хаос, царивший до неё в органической химии. В письме к Й. Берцелиусу (1835) Ф. Вёлер так характеризовал положение дел в органической химии: «Органическая химия может сейчас кого угодно свести с ума. Она представляется мне дремучим лесом, полным удивительных вещей, безграничной чащей, из которой нельзя выбраться, куда не осмеливаешься проникнуть». Теория химического строения объяснила сущность явления изомерии. Основываясь на разработанной им теории, А.М. Бутлеров предсказал существование неизвестных в то время органических веществ. Так, до 1861 г. было известно лишь одно вещество состава C_4H_{10} — бутан. А.М. Бутлеров предположил, что должно существовать ещё одно соединение с такой же молекулярной формулой, но с другой последовательностью соединения атомов в молекуле. Это вещество он назвал *изобутаном* (т.е. изомером бутана) и предложил метод его синтеза, который сам вскоре и осуществил. Полученное им вещество имело тот же состав C_4H_{10} , но другие свойства, в частности более низкую температуру кипения:



Рассматривая возможное строение пентана C_5H_{12} , А.М. Бутлеров пришёл к выводу, что должны существовать три углеводорода такого состава. Все эти вещества были получены его учеником М.Д. Львовым.

Так были найдены убедительные доказательства справедливости теории А.М. Бутлерова.

♦ Теория строения способствовала бурному развитию синтеза разнообразных органических веществ: лекарственных препаратов, красителей для текстильной промышленности, искусственных волокон и т.д. Сейчас без продукции органического синтеза не может существовать ни одна отрасль народного хозяйства.

♦ Теория химического строения выявила причины многообразия органических соединений:

1) способность атомов углерода соединяться друг с другом в устойчивые цепи или циклы различной длины, что обусловлено прочностью связи $\text{C}-\text{C}$;

2) способность атомов углерода образовывать не только одинарные, но и кратные (двойные и тройные) связи друг с другом и с атомами других элементов;

3) явление изомерии (одной молекулярной формуле может соответствовать несколько веществ).

Как и предвидел А.М. Бутлеров, теория химического строения не осталась неизменной. Дальнейшее её развитие шло главным образом по двум направлениям: изучение *электронного строения* молекул (формирование электронных представлений о природе химических связей) и их *пространственного строения* (реального расположения атомов в пространстве). Уже в 1874 г. французский химик Ж. Ле Бель и нидерландский учёный Я. Вант-Гофф разработали основы стереохимии — науки о пространственном расположении атомов в молекулах.

Дополненная современными представлениями теория А.М. Бутлерова и сегодня остаётся фундаментом органической химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Для определения валентности атомов элементов в органическом соединении надо знать:

а) качественный состав соединения

б) количественный состав соединения

в) качественный и количественный состав соединения

г) качественный и количественный состав соединения, химическое строение его молекулы

Какая из перечисленных характеристик не была известна учёным до создания теории А.М. Бутлерова?

2. Определите валентность и степени окисления атомов углерода по формулам соединений и расположите их в порядке возрастания степени окисления атома углерода: C_3H_8 , CH_4 , CH_3Cl , CH_3OH , CCl_4 .
3. Изобразите графические формулы гидроксида натрия и гидроксида серы(VI) — серной кислоты. Как влияет природа атома, с которым связана гидроксигруппа, на свойства этих соединений?
4. Расположите формулы в порядке увеличения силы кислот: $HClO_2$, $HClO$, $HClO_4$, $HClO_3$. Объясните повышение силы кислот взаимным влиянием атомов в молекуле.
5. Определите число изомеров, обозначенных формулами:
 - 1) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
 - 2) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CHO$
 - 3) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$
 - 4) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
 - 5) $CH_3-CH_2-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}-CH_3$
 - 6) $CH_3-\underset{\substack{| \\ CH_3}}{\overset{\substack{| \\ CH_3}}{C}}-CH_3$
6. Сравните роль периодического закона и теории химического строения для науки.
- * 7. Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте сообщение о значении теории химического строения для науки и практики.
8. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «А.М. Бутлеров — основоположник теории химического строения».

§ 3

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ АТОМА УГЛЕРОДА И ДРУГИХ ОРГАНОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Повторите: строение электронной оболочки атома.

Электроны играют главную роль в химических превращениях, поэтому более подробно рассмотрим их состояние в атомах элементов-органогенов* (углерода, водорода, кислорода, азота).

* Органогены — «рождающие» органические вещества.

Согласно современным представлениям движение электрона в атоме не подчиняется законам классической механики. Состояние электронов описывает *квантовая механика* — наука о строении и свойствах микрочастиц: электронов, протонов, нейтронов и др.

ДВОЙСТВЕННАЯ ПРИРОДА ЭЛЕКТРОНА

Характерной особенностью электрона является двойственность его природы. Электрон одновременно проявляет свойства частицы и волны.

Как частица он обладает определённой массой и зарядом; в то же время движущийся поток электронов проявляет волновые свойства, например способен к дифракции, характеризуется определённой длиной волны, частотой колебаний и т.д.

Электрон в атоме не имеет определённой траектории движения: он может находиться в любой части околоядерного пространства, но вероятность его пребывания в разных частях этого пространства неодинакова.

В качестве *модели* состояния электрона в атоме принято представление об **электронном облаке**, которое наглядно можно представить следующим образом. Допустим, нам удалось в какой-то момент времени сфотографировать положение электрона в пространстве относительно ядра. На фотографии это отразится в виде точки. Повторив такое фотографирование через малые промежутки времени очень много раз, мы получим снимки, показывающие всё

новые и новые положения электрона относительно ядра. Если наложить друг на друга большое число полученных фотоплёнок, то в проходящем свете через этот пакет будут видны все полученные точки, которые в совокупности образуют картину, напоминающую облако (рис. 1). Там, где электрон может быть обнаружен чаще, чем в других местах, облако более плотное и точки расположены гуще.

Движение электрона вокруг ядра можно сопоставить также с вращением тлеющей лучины: при быстром вращении наступает момент, когда вместо точки мы видим сплошное огненное кольцо.

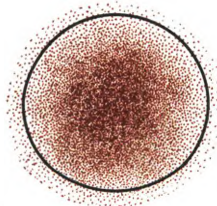


Рис. 1.
Электронное облако
и атомная орбиталь
атома водорода

АТОМНЫЕ ОРБИТАЛИ

Электронное облако не имеет определённых чётких границ, поскольку электрон может быть обнаружен даже на относительно большом расстоянии от ядра. Поэтому условились ту часть электронного облака, в которой вероятность нахождения электрона составляет 90–95%, называть атомной орбиталью.

Пространство вокруг ядра атома, в котором наиболее вероятно пребывание электрона, называют **атомной орбиталью**^{*}.

Например, в атоме водорода наиболее вероятно нахождение электрона внутри сферы радиусом 0,053 нм, которая обозначена на рис. 1 сплошной линией.

Условно (графически) атомную орбиталь изображают в виде квадрата (квантовой ячейки) □ или чёрточки —. Мы будем пользоваться вторым способом изображения орбиталей.

Орбитали могут иметь различную форму: шара, гантели и другие более сложные формы. Орбитали, имеющие форму шара, обозначают буквой *s*, например *s*-орбиталь атома водорода (см. рис. 1). Электрон, который занимает *s*-орбиталь, называют ***s*-электроном**.

Орбитали, имеющие форму гантели (объёмной восьмёрки), обозначают буквой *p*. *p*-Орбитали отличаются друг от друга положением в пространстве. Они располагаются под прямым углом друг к другу вдоль трёх осей координат (*x*, *y*, *z*) (рис. 2). Электрон, который занимает *p*-орбиталь, называют ***p*-электроном**.

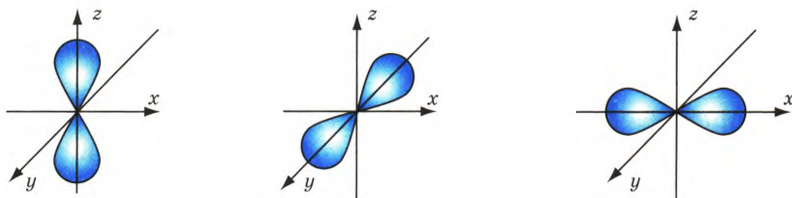


Рис. 2. Форма *p*-орбиталей и их расположение в пространстве

В 1920 г. швейцарский физик В. Паули установил: в атоме на каждой орбитали может находиться не более двух электронов, имеющих противоположные спины. Условно спин можно представить как собственное вращение электрона вокруг своей оси по часовой стрелке или против часовой стрелки^{**}. Электроны с противоположными спинами обозначают стрелками, направленными в разные стороны: ↑ или ↓.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ УРОВНИ И ПОДУРОВНИ

Из курса химии 8 класса вам известно, что электроны с близкими значениями энергии образуют энергетический уровень. Значения энергии электронов в пределах одного уровня могут несколько различаться, поэтому

^{*} Дано упрощённое понятие орбитали.

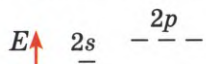
^{**} Понятие «спин» рассматривается в квантовой механике.

энергетические уровни состоят из энергетических подуровней. Они образованы электронами, которые находятся на одинаковых по форме и энергии орбиталях, и обозначаются также буквами s , p . Число подуровней на уровне равно номеру уровня. Так, первый энергетический уровень имеет только s -подуровень, второй — два подуровня: s - и p -.

На s -подуровне любого энергетического уровня находится только одна s -орбиталь, и на ней могут находиться не более двух электронов. Следовательно, на каждом энергетическом уровне может быть не больше двух s -электронов.

p -Подуровень состоит из трёх p -орбиталей, значит, на нём могут находиться максимально шесть электронов.

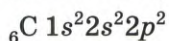
При данном значении номера уровня наименьшей энергией (E) обладают s -электроны, затем p -электроны, т.е. $E_s < E_p$. Поэтому подуровни одного уровня (например, второго) изображают не на одной высоте:



Распределение электронов в атоме можно изображать не только по энергетическим уровням в виде *электронной схемы* атома (рассматривали в курсе химии 8 и 9 классов), но и в виде *электронной формулы* атома, а также в виде *электронно-графической формулы* атома.

В **электронной формуле** атома цифрой записывают номер энергетического уровня, затем буквой (s , p) обозначают энергетический подуровень, а верхним индексом справа над буквой — число электронов на данном подуровне. Так, запись $2p^3$ означает, что три электрона находятся на p -подуровне второго энергетического уровня.

Например, электронная формула атома углерода имеет вид:



В **электронно-графической формуле** атома указывают распределение электронов по уровням, подуровням и атомным орбиталям.

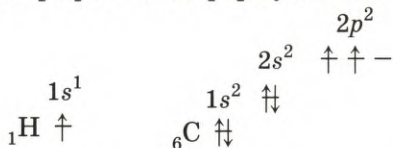
Электроны, как уже было сказано, изображают в виде стрелок. Если на атомной орбитали находится один электрон, то его называют *неспаренным* и обозначают \uparrow , если два, то это *спаренные* электроны, их обозначают $\uparrow\downarrow$.

При распределении электронов по орбиталям соблюдается правило Хунда:

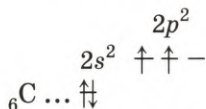


В пределах одного подуровня электроны располагаются так, чтобы число неспаренных электронов и суммарный спин были максимальными. Сначала на всех орбиталях данного подуровня размещается по одному электрону с одинаковыми спинами, а затем по второму электрону, но с противоположными спинами.

Составим электронно-графические формулы атомов водорода и углерода:



Графически обычно представляют не все электроны атома, а только валентные. В атоме углерода валентными являются $2s$ - и $2p$ -электроны. Расположим их по орбиталям:



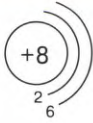


Обратите внимание: третья p -орбиталь осталась свободной.

Рассмотренные выше способы изображения электронных конфигураций атомов углерода, азота и кислорода представлены в табл. 2.

Таблица 2

Способы изображения электронных конфигураций атомов

Элемент	Электронная схема	Электронная формула	Электронно-графическая формула
${}_6\text{C}$		$1s^2 2s^2 2p^2$	$ \begin{array}{c} 2p^2 \\ n=2 \quad \begin{array}{c} 2s^2 \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} \\ n=1 \quad \begin{array}{c} 1s^2 \\ \uparrow\downarrow \end{array} \end{array} $
${}_7\text{N}$		$1s^2 2s^2 2p^3$	$ \begin{array}{c} 2p^3 \\ n=2 \quad \begin{array}{c} 2s^2 \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} \\ n=1 \quad \begin{array}{c} 1s^2 \\ \uparrow\downarrow \end{array} \end{array} $
${}_8\text{O}$		$1s^2 2s^2 2p^4$	$ \begin{array}{c} 2p^4 \\ n=2 \quad \begin{array}{c} 2s^2 \uparrow\downarrow \\ \uparrow\downarrow \end{array} \\ n=1 \quad \begin{array}{c} 1s^2 \\ \uparrow\downarrow \end{array} \end{array} $

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Запишите электронную и электронно-графическую формулы атома углерода и объясните смысл каждого символа в этих формулах.
2. Чем отличается электронное облако от атомной орбитали?
3. Сколько орбиталей содержат s - и p -подуровни?

ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

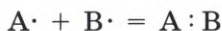
Повторите: обменный механизм образования ковалентной связи; механизм образования иона аммония.

ОБРАЗОВАНИЕ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

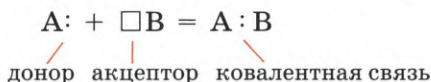
В молекулах органических веществ встречаются все виды химической связи, кроме металлической. Но наиболее характерной является ковалентная связь.

Вы знаете, что один из механизмов образования ковалентной связи — обменный.

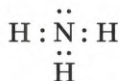
При образовании ковалентной связи по **обменному механизму** каждый атом предоставляет на образование общей электронной пары по одному неспаренному электрону с противоположными спинами:



Ковалентная связь может образоваться не только по обменному, но и по донорно-акцепторному механизму. При образовании ковалентной связи по **донорно-акцепторному механизму** один атом (донор) предоставляет неподелённую пару электронов, а другой (акцептор) — свободную орбиталь:



Вспомним, как образуется ион аммония. Вы знаете, что в молекуле аммиака атом азота имеет неподелённую электронную пару, поэтому молекула аммиака может служить *донором электронов*:



Ион водорода, например образовавшийся при диссоциации кислоты, имеет свободную орбиталь, поэтому является *акцептором электронов*:



Ковалентные связи могут быть одинарными, двойными, тройными. Химические связи, образованные более чем одной электронной парой, называют **кратными**:



Ковалентная связь может образоваться между атомами с одинаковой и различной электроотрицательностью, поэтому различают неполярную и полярную ковалентную связь.

Ковалентная неполярная химическая связь образуется между атомами с одинаковой электроотрицательностью (H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2).

Ковалентная полярная химическая связь образуется между атомами, которые незначительно отличаются по электроотрицательности (NH_3 , H_2O , HCl).

ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОВАЛЕНТНОЙ СВЯЗИ

Ковалентную связь количественно характеризуют энергия связи, её длина и валентные углы.

Энергия связи — это количество энергии, выделяющейся при образовании химической связи.

Энергия связи служит мерой прочности связи, от неё во многом зависит реакционная способность вещества. Выражают её в килоджоулях на моль (кДж/моль). Чем больше энергии выделяется при образовании связи, тем прочнее эта химическая связь. Например, связь С–Н (417,9 кДж/моль) прочнее, чем связь С–С (352 кДж/моль).

Длина связи — это расстояние между ядрами атомов в молекуле.

Длину связи выражают в нанометрах (нм; $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Энергия и длина связи взаимосвязаны. Обе эти величины определяются природой атомов и кратностью связи между ними. С увеличением кратности длина связи уменьшается, а её энергия возрастает.

При образовании ковалентной связи происходит перекрывание атомных орбиталей. Связь тем прочнее, чем больше перекрываются орбитали.

Валентный угол — это угол между воображаемыми линиями, проведёнными через центры ядер химически связанных атомов.

Так, связи в молекуле метана расположены под углом $109^\circ 28'$ (с. 37).

В зависимости от способа перекрывания орбиталей различают сигма(σ)- и пи(π)-связи.

σ -Связь возникает при перекрывании орбиталей **вдоль оси**, соединяющей ядра взаимодействующих атомов. Она образуется при перекрывании

двух *s*-орбиталей, *s*- и *p*- или двух *p*-орбиталей (рис. 3). Все одинарные связи являются σ -связями.

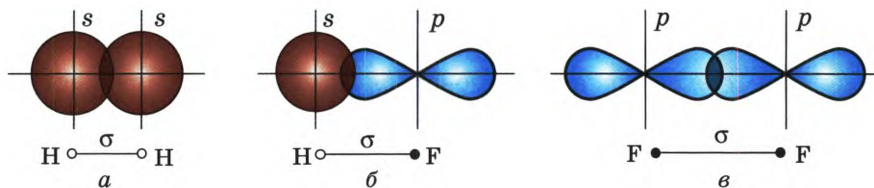


Рис. 3. Перекрывание атомных орбиталей при образовании σ -связей

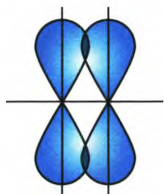
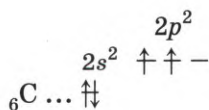


Рис. 4. Боковое перекрывание *p*-орбиталей при образовании π -связи

π -Связь возникает при перекрывании атомных орбиталей **по обе стороны от оси**, соединяющей ядра атомов. В её образовании участвуют *p*-орбитали (рис. 4). Боковое перекрывание орбиталей при образовании π -связи меньше, чем их перекрывание по линии связи в случае образования σ -связи, поэтому π -связь, как правило, менее прочна и её энергия меньше энергии σ -связи.

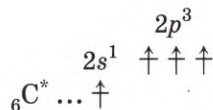
ПОНЯТИЕ О ВОЗБУЖДЁННОМ СОСТОЯНИИ АТОМА И ГИБРИДНЫХ ОРБИТАЛЯХ

Из электронно-графической формулы валентных электронов атома углерода



следует, что он имеет только два неспаренных электрона, с их участием могут образоваться две ковалентные связи. Однако в органических соединениях углерод не двух-, а всегда четырёхвалентен. Это можно объяснить тем, что при затрате некоторой энергии в атомах углерода увеличивается число неспаренных электронов — атом переходит из *основного* состояния в *возбуждённое*.

Спаренные валентные электроны при возбуждении могут разъединяться при наличии свободных орбиталей на том же уровне. В атоме углерода на втором уровне имеется свободная *2p*-орбиталь. При возбуждении атома один *2s*-электрон переходит в *2p*-состояние:



атом углерода в возбуждённом состоянии

В результате этого общее число неспаренных электронов увеличивается до четырёх. Таким образом, в возбуждённом состоянии атом углерода четырёхвалентен и может образовать четыре химические связи.

Если в образовании химических связей одного атома участвуют электроны, находящиеся в различных состояниях, например один на s -, другой — на p -орбиталях (как в атоме углерода), энергия и форма которых различна, можно было бы ожидать, что прочность этих связей окажется различной. Но опыт показывает, что они равноценны. Это явление объясняет теория гибридизации валентных орбиталей, предложенная американским учёным Л. Полингом в 1931 г.

Гибридизация — это смешение близких по энергии атомных орбиталей разной формы, вследствие которого образуются гибридные орбитали, одинаковые по форме и энергии.

Представление о гибридизации валентных орбиталей позволяет предсказать пространственную конфигурацию молекулы и объяснить строение веществ.



Карл Лайнус Полинг
(1901–1994)

Американский физик, химик и общественный деятель. Автор первых фундаментальных исследований по применению квантовой механики к изучению природы химической связи и строения молекул. Он выдвинул идею о гибридизации атомных орбиталей и создал шкалу электроотрицательности химических элементов, разработал представления о строении полипептидной цепи в белках и первым высказал мысль о её спиральной структуре.

За исследования природы и определение структуры сложных соединений Полингу в 1954 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. За активную антивоенную деятельность в 1962 г. он стал лауреатом Нобелевской премии мира.

При гибридизации происходит изменение формы и энергии атомных орбиталей и вместо неравноценных, например s - и p -орбиталей, образуются гибридные орбитали, которые имеют одинаковую энергию и форму. Гибридные орбитали асимметричны и сильно вытянуты по одну сторону от

ядра. В перекрывании с другими орбиталями участвуют только более вытянутые части гибридных орбиталей. Число гибридных орбиталей равно числу исходных. Так, при гибридизации одной s - и трёх p -орбиталей (sp^3 -гибридизация) возникают четыре гибридные орбитали, расположенные относительно друг друга под углом $109^\circ 28'$, т.е. на максимально удалённом расстоянии друг от друга (рис. 5).

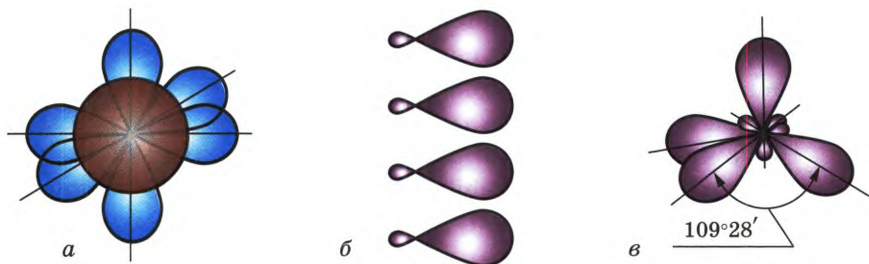


Рис. 5. sp^3 -Гибридизация орбиталей: а — одна s - и три p -орбитали; б — четыре sp^3 -гибридные орбитали; в — расположение гибридных орбиталей в пространстве

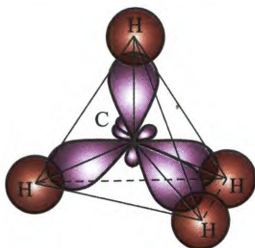


Рис. 6. Схема образования тетраэдрической молекулы метана CH_4

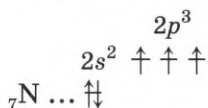
Образовавшиеся четыре sp^3 -гибридные орбитали могут перекрываться с орбиталями других атомов, например с $1s$ -орбиталями четырёх атомов водорода, образуя молекулу метана CH_4 , которая имеет форму тетраэдра (рис. 6).

В гибридизации могут участвовать не только одноэлектронные, но и двухэлектронные орбитали. Рассмотрим это на примере атомов азота и кислорода.

Составим электронную формулу атома азота:



Расположим валентные электроны по орбиталям:



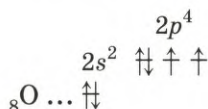
В отличие от атома углерода в атоме азота на втором энергетическом уровне нет свободных орбиталей, поэтому спаренные $2s$ -электроны разъединить нельзя.

В соединении азота с водородом (в молекуле аммиака) атом азота, так же как и атом углерода в молекуле метана, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Но в отличие от атома углерода в атоме азота в гибридизации принимают участие не только одноэлектронные орбитали ($2p$), но и двухэлектронная ($2s$). В связи с этим на трёх из четырёх sp^3 -гибридных орбиталей находится по одному электрону (одноэлектронные орбитали), эти орбитали образуют связи с тремя атомами водорода, а четвёртая орбиталь с неподелённой парой электронов не принимает участия в образовании связи. Молекула NH_3 имеет форму треугольной пирамиды (рис. 7).

На вершине пирамиды находится атом азота, в углах основания — атомы водорода. Валентный угол равен $107^\circ 18'$. Отклонение значения угла от тетраэдрического ($109^\circ 28'$) обусловлено отталкиванием между неподелённой парой электронов на четвёртой sp^3 -гибридной орбитали и тремя парами электронов, образующих три связи N–H. При этом валентный угол уменьшается.

Рассмотренные особенности связей в молекуле аммиака характерны и для водородного соединения кислорода — воды.

Электронная формула атома кислорода:



В атоме кислорода, как и в атоме азота, на втором энергетическом уровне нет свободных орбиталей, поэтому спаренные электроны разъединить нельзя.

Атом кислорода в молекуле воды, так же как и атом азота в молекуле аммиака, находится в состоянии sp^3 -гибридизации. На двух sp^3 -гибридных орбиталях находится по одному электрону, эти орбитали участвуют в образовании связей с двумя атомами водорода. Две другие sp^3 -гибридные орбитали содержат неподелённые пары электронов и не принимают участия в образовании связи.

Молекула H_2O имеет угловую форму, валентный угол равен $104^\circ 30'$ (рис. 8).

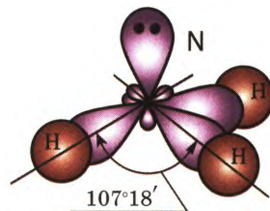


Рис. 7. Пирамидальная молекула NH_3

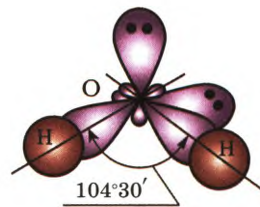


Рис. 8. Угловая молекула воды

Ещё большее отклонение значения угла от тетраэдрического обусловлено отталкиванием электронов связей от двух неподелённых пар электронов.

В зависимости от числа вступивших в гибридизацию орбиталей атом углерода может находиться в одном из трёх гибридных состояний: sp^3 , sp^2 и sp , что будет рассмотрено в последующих разделах учебника.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Учитывая электроотрицательности атомов, укажите, какие заряды возникают на атомах углерода при образовании связей: C–H, C–F, C–N, C–O, C–Cl. Расположите указанные связи по возрастанию полярности.
2. Чем различаются σ - и π -связи? Приведите примеры.
3. Какие процессы называют возбуждением; гибридизацией?
4. Объясните равноценность связей в молекуле метана. Равноценны ли связи в молекулах CH_3Cl , CF_4 , CF_2Cl_2 , CHCl_3 ? Ответ обоснуйте.
5. Составьте электронную формулу молекулы воды. По какому механизму образовались связи O–H? Изобразите схему образования иона гидроксония из иона H^+ и молекулы воды. Укажите донор и акцептор электронной пары, степени окисления атома кислорода и его валентности в молекуле воды и в ионе гидроксония. По какому механизму образовалась третья связь в ионе гидроксония H_3O^+ ?
6. Определите объём кислорода (н.у.), который расходуется на окисление 3,6 г глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

§ 5

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

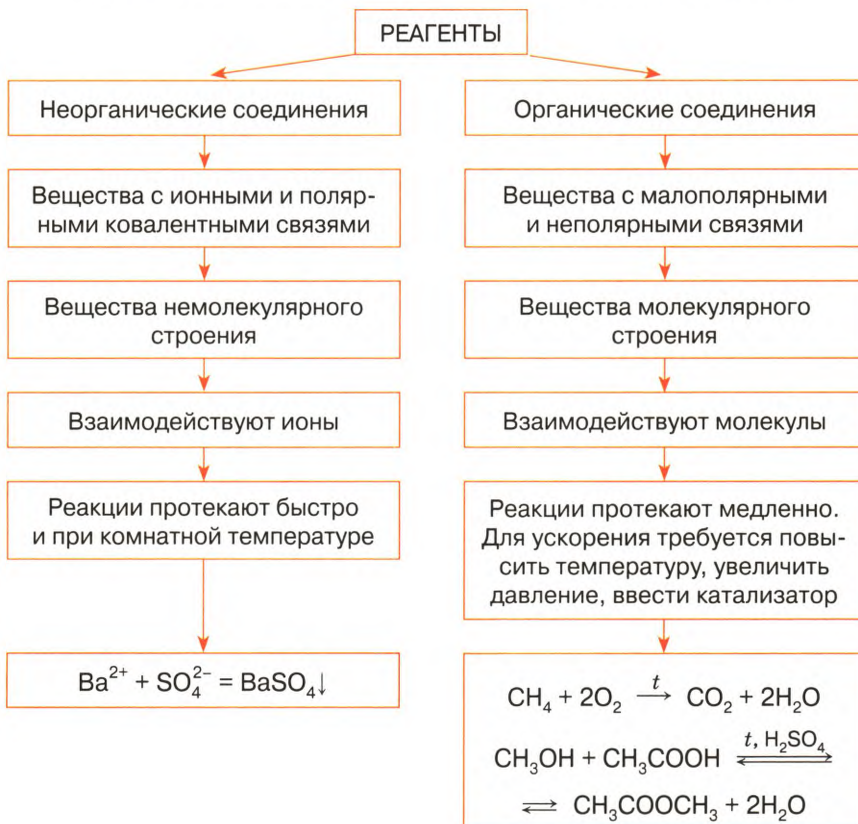
Повторите: классификацию и тепловые эффекты химических реакций; влияние природы реагирующих веществ на скорость реакции; валентность и степень окисления; окислительно-восстановительные реакции.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Реакции органических соединений подчиняются тем же законам, что и реакции неорганических веществ, но имеют некоторые особенности (схема 1):

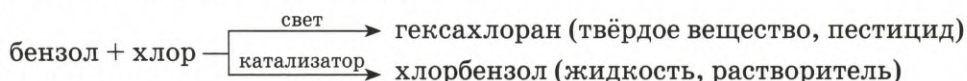
♦ в реакциях неорганических соединений часто участвуют ионы, поэтому реакции протекают очень *быстро*, иногда мгновенно, при *комнатной температуре*;

Сравнение химических реакций с участием неорганических и органических веществ



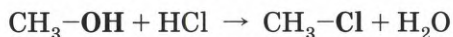
♦ в реакциях органических соединений, как правило, участвуют молекулы; при этом происходит разрыв одних ковалентных связей и образование других. Такие реакции протекают *медленно*, и для их ускорения требуется *повысить температуру*, иногда *увеличить давление*, добавить *катализатор*. Поэтому в уравнениях реакций с участием органических веществ, как правило, *указывают условия* их протекания.

Кроме того, в зависимости от условий реакция может идти в разных направлениях, т.е. из одних и тех же исходных веществ при изменении условий можно получить разные продукты:

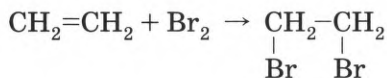


♦ реакции органических веществ обычно сопровождаются *побочными* процессами, поэтому выход целевого продукта низкий (иногда менее 50%);

♦ для записи органических веществ в уравнениях реакций используют структурные, а не молекулярные формулы, так как структурные формулы наглядно показывают, какая именно часть молекулы подверглась превращению, а какая осталась без изменений:



♦ в уравнениях реакций с участием органических веществ между формулами исходных веществ и продуктов реакции обычно ставят стрелку, а не знак равенства, чтобы не путать последний с двойной связью:

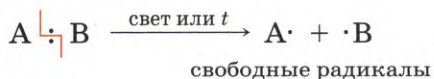


♦ реакции органических соединений протекают, как правило, в *несколько стадий* через образование промежуточных соединений, поэтому в органической химии обращают большое внимание на механизм протекания реакций.

Механизм реакции — это последовательность элементарных стадий, через которые проходят реагенты, превращаясь в продукты реакции.

По механизму разрыва ковалентной связи различают реакции радикальные и ионные.

Радикальные реакции идут с гомолитическим (свободнорадикальным) разрывом ковалентной связи. При этом общая пара электронов делится поровну (симметрично) между двумя частицами, каждая из которых получает по одному неспаренному электрону:



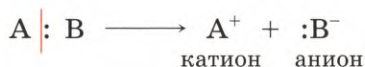
Частицы, образующиеся в результате гомолитического разрыва связи, называют **свободными радикалами** — это нейтральные атомы или группы атомов с неспаренным электроном.

Свободные радикалы очень реакционно-способны, они существуют лишь миллионные и даже миллиардные доли секунды (т.е. в то мгновение, когда происходит разрыв связи) и быстро вступают в дальнейшие превращения.

Свободнорадикальному разрыву подвергаются *неполярные* или *малополярные ковалентные связи* (C—C, C—H и др.) под действием света или высокой температуры.

Ионные реакции идут с гетеролитическим разрывом ковалентной связи. В этом случае связующая электронная пара переходит к одной из частиц,

которая превращается в отрицательно заряженный ион (анион); вторая частица, лишившись электрона, превращается в положительно заряженный ион (катион):



Такому разрыву подвергаются *полярные и легко поляризуемые ковалентные связи*. Образовавшиеся из молекул органических веществ ионы, так же как и свободные радикалы, являются промежуточными частицами, они существуют только в момент реакции. Этим они отличаются от ионов, образовавшихся при диссоциации неорганических веществ, которые присутствуют в растворах постоянно — до реакции и после неё.

Для наиболее распространённых механизмов реакций в органической химии используют символы, состоящие из двух прописных букв, одна из которых помещается в нижний индекс. Например, реакции галогенирования предельных углеводородов протекают по механизму S_R , что означает радикальное замещение: S (substitution) — замещение, R (radicalic) — радикальное.

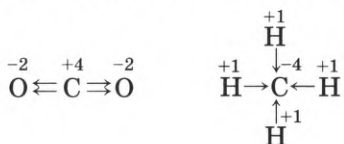
Реакции с участием органических веществ рассматривают как атаку *субстрата реагентом*. Как правило, субстрат — более сложное по строению вещество. Если из двух исходных веществ одно органическое, а другое неорганическое, то субстратом считают органическое вещество.

Реакции органических веществ можно классифицировать и по тем же признакам, что и в неорганической химии, только с использованием в ряде случаев специфических названий. Так, реакции соединения в органической химии называют реакциями присоединения, реакции разложения — реакциями отщепления (элиминирования) и т.д.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНЕЙ ОКИСЛЕНИЯ АТОМОВ В МОЛЕКУЛАХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

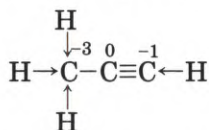
Вы знаете, что:

1. Степень окисления — это условный заряд атома в веществе, который вычисляют, исходя из предположения, что соединение состоит только из ионов. Другими словами, при определении значения степени окисления считают, что все электронные пары химических связей полностью сместились в сторону более электроотрицательных атомов.



2. Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т.е. не равна валентности данного атома.

При определении степени окисления атомов в молекулах органических веществ, например в веществе состава C_3H_4 , часто возникают затруднения. В связи с этим рекомендуется использовать структурные формулы и изображать в них электронные пары, которые в равной мере принадлежат двум атомам, чёрточкой, а те, которые смещены к более электроотрицательному атому, — стрелкой. Поясним на примере молекулы пропина C_3H_4 :



Таким образом, все атомы углерода в этой молекуле имеют разные значения степени окисления, при этом валентность их равна IV.

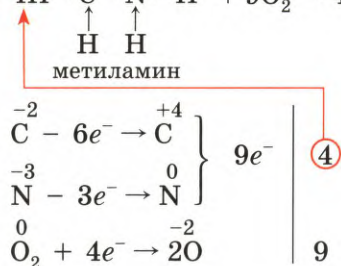
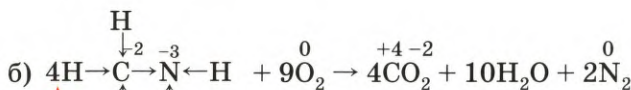
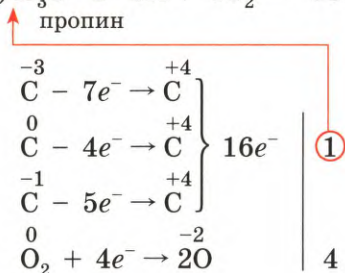
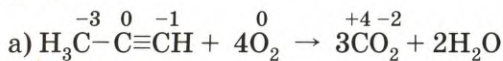
СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органические вещества имеют в своём составе атомы углерода, как правило, в промежуточных степенях окисления, поэтому они могут быть как восстановителями, так и окислителями. Например, непредельные углеводороды в реакции гидрирования проявляют окислительные свойства, а в реакции горения — восстановительные:

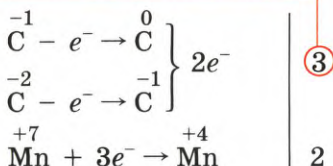
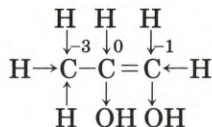
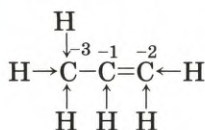
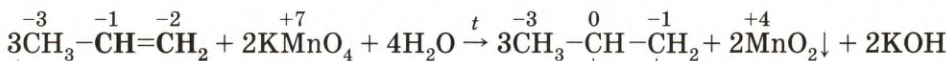


В некоторых окислительно-восстановительных реакциях окисляются атомы одного и того же элемента, имеющие разные степени окисления, или атомы двух элементов. В этих случаях при составлении схемы электронного баланса число отдаваемых электронов рассчитывают на молекулу в целом.

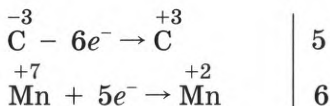
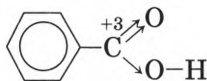
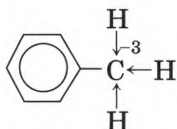
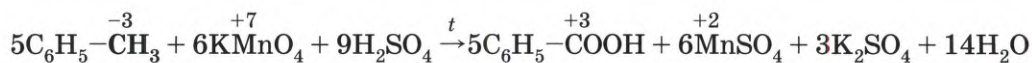
Например, составим уравнения реакций горения: а) пропина; б) метиламина.



В большинстве реакций с участием органических веществ изменению подвергается не вся молекула, а только часть — *реакционный центр*. Например, пропен C_3H_6 взаимодействует с раствором перманганата калия, обесцвечивая его. При этом окисляются не все атомы углерода, а только те, которые соединены *двойной связью*:



Ещё пример: толуол $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_3$ окисляется подкисленным раствором перманганата калия при нагревании (раствор постепенно обесцвечивается). При этом окислению подвергается только группа —CH_3 :



С особенностями реакций с участием органических веществ вы будете подробно знакомиться по мере изучения предмета.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите несколько различий:

- реакций неорганических и органических веществ;
- способов записи уравнений реакций в органической и неорганической химии.

2. Используя значения электроотрицательностей атомов химических элементов, определите, какая из связей в каждой паре более склонна к гетеролитическому разрыву.

- | | |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| а) C—N или C—F | в) C—O или C—S |
| б) C—Cl или C—I | г) O—H или C—H |

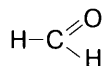
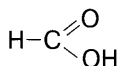
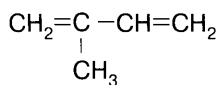
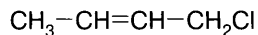
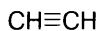
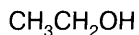
Дайте сравнительную характеристику гомолитического и гетеролитического разрыва ковалентной связи, приведите схематические иллюстрации.

3. Закончите схемы химических реакций и методом электронного баланса расставьте коэффициенты. Укажите окислители и восстановители, процессы окисления и восстановления.

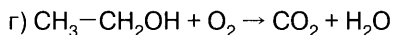
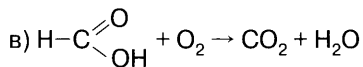
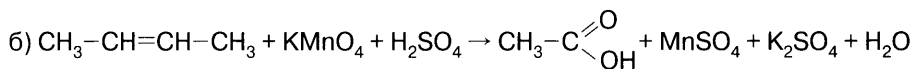
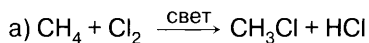
- | | |
|--|--|
| а) $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow$ | в) $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \longrightarrow$ |
| б) $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O}_2 \longrightarrow$ | г) $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \longrightarrow$ |

4. Напишите молекулярные, полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения реакций нейтрализации азотной и уксусной кислот. Укажите, в какой из них участвует органическое вещество.

5. Определите степени окисления и валентность атомов углерода по формулам соединений.



6. Составьте схемы электронного баланса и расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций.



УГЛЕВОДОРОДЫ

I

Ознакомление с отдельными представителями органических веществ начнём с углеводов. **Углеводороды** — это простейшие по качественному составу органические соединения, молекулы которых состоят только из атомов *углерода* и *водорода*.

В зависимости от строения углеродного скелета углеводороды подразделяют на **ациклические (алифатические)** и **карбоциклические**. В зависимости от типа связей между атомами углерода углеводороды делят на **предельные** и **непредельные**.

Глава 1

Предельные углеводороды

Предельные углеводороды — это углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода соединены между собой одинарными (σ) связями. Предельные углеводороды с незамкнутой цепью атомов углерода называют алканами.

§ 6

ЭЛЕКТРОННОЕ И ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ АЛКАНОВ

Повторите: гибридизацию атомных орбиталей, геометрические формы молекул.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКАНОВ

Простейший представитель алканов — метан CH_4 . Рассмотрим строение его молекулы. Вы знаете, что атом углерода в возбуждённом состоянии имеет четыре неспаренных электрона — один $2s$ -электрон и три $2p$ -электрона — и что в молекуле метана атом углерода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Четыре одинаковые гибридные орбитали расположены под углом $109^\circ 28'$ друг к другу и направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится ядро атома углерода. При таком расположении орбитали максимально удалены друг от друга (рис. 9, а).

Образование ковалентных связей C-H происходит за счёт перекрывания четырёх sp^3 -гибридных орбиталей атома углерода и $1s$ -орбиталей четырёх атомов водорода (рис. 9, б).

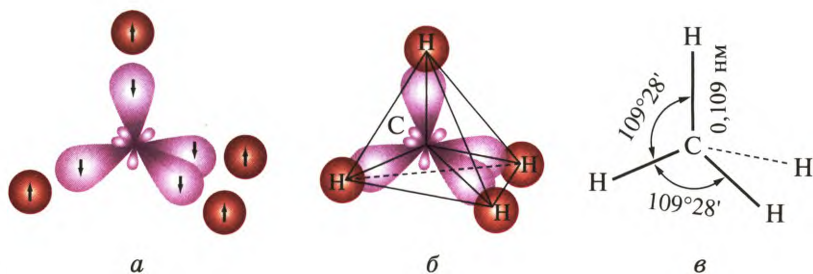


Рис. 9. Образование химических связей в молекуле метана:

a — четыре sp^3 -гибридные орбитали атома углерода и $1s$ -орбитали четырёх атомов водорода; *б* — тетраэдрическая молекула метана; *в* — тетраэдрическое направление связей C—H в молекуле метана

В образовавшейся молекуле метана ядра атомов водорода лежат в вершинах тетраэдра, длина всех связей C—H одинакова и равна $0,109 \text{ nm}$, валентные углы между связями C—H составляют $109^\circ 28'$ (рис. 9, *в*). Все связи в молекуле метана образуются за счёт перекрывания орбиталей вдоль линии, соединяющей ядра атомов. Подобную связь, как вам известно, называют **σ -связью**.

Тетраэдрическое строение молекулы метана независимо друг от друга установили французский химик Ж. Ле Бель и нидерландский химик Я. Вант-Гофф в 1874 г.

Строение молекулы метана можно выразить электронной и структурной формулами:



Чтобы наглядно представить пространственное строение метана и других органических соединений, используют шаростержневые и масштабные модели (рис. 10).

Шаростержневые модели строят из шариков, имитирующих атомы, и стержней, имитирующих химические связи между ними. Они наглядно отражают пространственное расположение атомов в молекуле, показывают последовательность их соединения, но не дают представления об относительных размерах атомов и межъядерных расстояниях. В молекуле атомы не находятся так далеко друг от друга, как шарики модели, они плотно упакованы.

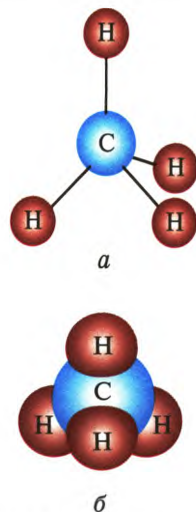


Рис. 10. Модели молекулы метана: *a* — шаростержневая; *б* — масштабная

Более реальное представление дают масштабные модели (модели Стюарта — Бриглеба), в которых детали, изображающие атомы, выполнены в определённом масштабе по отношению к действительным размерам. Такие модели позволяют зримо представить молекулу органического вещества (объём и относительные размеры её частей).

В молекуле этана химическая связь между атомами углерода образуется при перекрывании двух гибридных sp^3 -орбиталей (по одной от каждого атома) (рис. 11).

В образовавшейся молекуле этана семь ковалентных σ -связей, из которых шесть — это связи C–H и одна связь C–C:



В табл. 3 приведены количественные характеристики связей.

Таблица 3

Количественные характеристики связей

Вид связи	Длина, нм	Энергия, кДж/моль	Полярность
C–C	0,154	352	Неполярная
C–H	0,109	417,9	Слабополярная

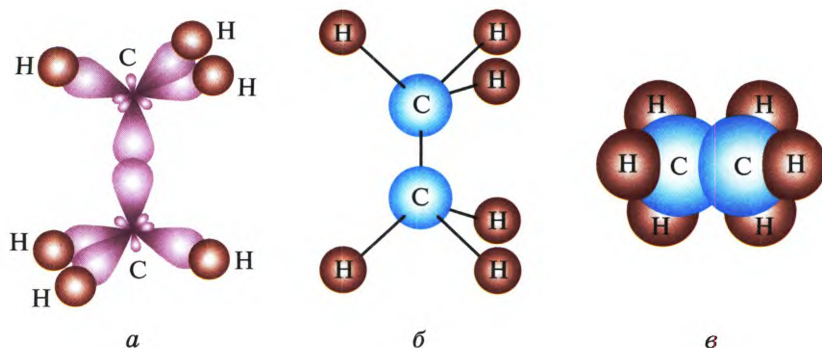


Рис. 11. Строение молекулы этана: *а* — образование химических связей C–C и C–H; *б* — шаростержневая модель молекулы; *в* — масштабная модель молекулы

Так как гибридные орбитали атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра, то в молекуле пропана C_3H_8 валентный угол равен $109^\circ 28'$, как и в молекуле метана (рис. 12). Такие же валентные углы и в молекулах других алканов, содержащих четыре, пять и более атомов углерода, поэтому углеродная цепь в них имеет *зигзагообразную* форму. В электронных и структурных формулах эти углы не показывают:



Таким образом, в молекулах предельных углеводородов:

- ♦ атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии;
- ♦ все связи атомов углерода направлены к вершинам тетраэдра;
- ♦ все атомы углерода соединены между собой одинарными (σ) связями;
- ♦ длина связи C—C составляет 0,154 нм, валентный угол $109^\circ 28'$;
- ♦ начиная с пропана C_3H_8 , атомы углерода расположены не по прямой линии, а зигзагообразно.

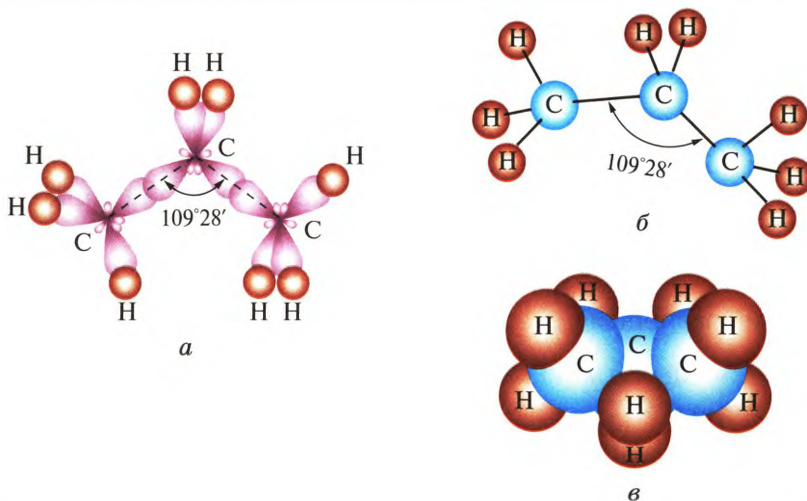


Рис. 12. Строение молекулы пропана: *а* — направление химических связей в молекуле; *б* — шаростержневая модель; *в* — масштабная модель

КОНФОРМАЦИИ

Характерная особенность σ -связей — симметричное расположение максимума электронной плотности относительно оси, соединяющей ядра связываемых атомов. Поэтому вокруг этой оси возможно вращение одной группы атомов относительно другой, σ -связь при этом не разрывается. В результате вращения углеродная цепь может принимать самые различные геометриче-

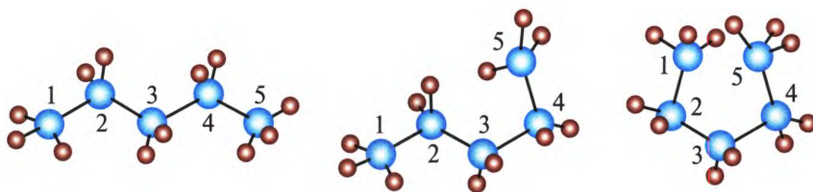


Рис. 13. Модели некоторых конформаций молекулы пентана

ские формы: зигзаг, подкова и др. (рис. 13). При этом не изменяются ни длины связей, ни валентные углы, т.е. не совершаются действия, требующие значительной затраты энергии. Поэтому вращение вокруг σ -связей происходит легко; для него достаточно той энергии, которой молекулы обладают при обычной температуре.

Пространственные формы одной молекулы, образующиеся при вращении групп атомов (фрагментов молекулы) вокруг σ -связей, называют **конформациями (конформерами)**.

Такие формы молекул неустойчивы, они быстро и постоянно меняются, переходя друг в друга, поэтому различные конформации не могут быть разделены.



При образовании конформаций химическое строение молекулы (последовательность связи атомов) остаётся неизменным.



Домашний эксперимент 1

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ УГЛЕВОДОРОДОВ

Используя пластилин и деревянные или металлические стержни, изготовьте модели молекул.

1. Шаростержневая модель молекулы метана. Из пластилина одного цвета приготовьте четыре шарика одинакового размера (имитируют атомы водорода), а из пластилина другого цвета — один шарик (имитирует атом углерода), диаметр которого в 1,5 раза больше предыдущих. На поверхности шарика большего размера наметьте четыре точки и вставьте в этих местах стержни примерно под углом 109° друг относительно друга. К свободным концам стержней прикрепите четыре маленьких шарика. Мысленно или при помощи нити соедините «атомы водорода» друг с другом. Изображение какой геометрической фигуры вы получили? Постройте четыре такие модели.

2. Масштабная модель молекулы метана. Уберите стержни из одной шаростержневой модели молекулы метана. Сохраняя направленность связей, присоедините к «атому углерода» четыре «атома водорода», при этом шарики несколько сплющатся, что будет имитировать перекрывание орбиталей соединяющихся атомов. Сравните между собой шаростержневую и масштабную модели. Одинаковое или разное пространственное строение молекулы метана они отражают? Какая модель более точно передаёт её строение?

3. Модели молекул пропана, бутана и изобутана. Из трёх шаростержневых моделей молекулы метана (из трёх тетраэдров) соберите модель молекулы пропана, а из четырёх — модели молекул бутана и изобутана. Укажите, какой должен быть валентный угол. Почему молекулы алканов, начиная с пропана, имеют зигзагообразное строение? Изготовьте модели различных конформаций молекулы бутана, получаемых вращением фрагментов молекулы вокруг связи C—C между вторым и третьим атомами углерода.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите (с помощью стрелочек в структурных формулах) смещение электронной плотности (электронных пар) в молекулах H_2O , CH_3Cl , CO_2 , C_3H_8 .
Укажите валентности и степени окисления атомов углерода.
2. Как расположены атомы углерода в молекуле бутана? Изобразите углеродный скелет этой молекулы. Укажите длину связей C—C и C—H, а также валентный угол в ней.
3. Определите вид химической связи в молекулах аммиака и метана, составьте их электронные формулы и изобразите схемы перекрывания атомных орбиталей. Чем они отличаются по строению? Какая из молекул неполярна?
4. В избытке кислорода сожгли 6,72 л (н.у.) метана. Вычислите объём и количество вещества полученного оксида углерода(IV), если выход продукта реакции составляет 95%.

§ 7

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД АЛКАНОВ

К предельным углеводородам относят *метан* CH_4 , *этан* C_2H_6 , *пропан* C_3H_8 и др. (табл. 4). Рассматривая состав углеводородов, вы видите, что каждый последующий член этого ряда отличается от предыдущего на группу CH_2 .

Таблица 4

Гомологический ряд предельных углеводородов и алкильных радикалов

Название углеводорода	Молекулярная формула алкана C_nH_{2n+2}	Число возможных изомеров	Молекулярная формула радикала $-C_nH_{2n+1}$	Название радикала
Метан	CH_4	1	$-CH_3$	Метил
Этан	C_2H_6	1	$-C_2H_5$	Этил
Пропан	C_3H_8	1	$-C_3H_7$	Пропил
Бутан	C_4H_{10}	2	$-C_4H_9$	Бутил
Пентан	C_5H_{12}	3	$-C_5H_{11}$	Пентил (амил)
Гексан	C_6H_{14}	5	$-C_6H_{13}$	Гексил
Гептан	C_7H_{16}	9	$-C_7H_{15}$	Гептил
Октан	C_8H_{18}	18	$-C_8H_{17}$	Октил
Нонан	C_9H_{20}	35	$-C_9H_{19}$	Нонил
Декан	$C_{10}H_{22}$	75	$-C_{10}H_{21}$	Децил
...
Эйкозан	$C_{20}H_{42}$	366 319	$-C_{20}H_{41}$	Эйкозил

Вещества, сходные по строению и химическим свойствам, но отличающиеся друг от друга по составу молекул на одну или несколько групп CH_2 , называют **гомологами**:



Гомологи, расположенные в порядке возрастания их относительной молекулярной массы, образуют **гомологический ряд**. Группу CH_2 называют **гомологической разностью**. Если число атомов углерода обозначить n , то состав всех членов гомологического ряда алканов можно выразить общей формулой:

$C_nH_{2n+2}, \quad n \geq 1$

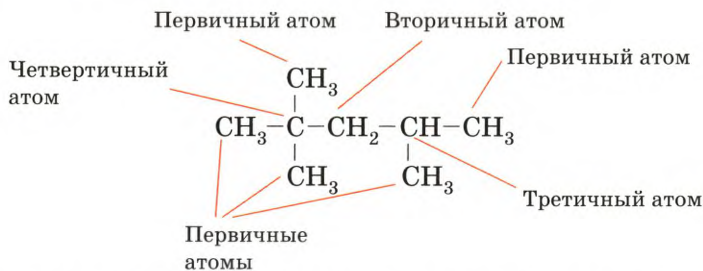
Например, при $n = 7$ алкан имеет состав C_7H_{16} — гептан.

Учитывая вышеизложенное, можно дать более полное определение алканов.

Алканы — это углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии, соединены между собой только σ -связями и состав которых отвечает общей формуле C_nH_{2n+2} .

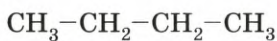
В молекулах предельных углеводородов, начиная с пропана, каждый атом углерода может быть связан с одним, двумя, а в последующих — с тремя или четырьмя атомами углерода, поэтому различают атомы углерода:

- ♦ первичные (связаны только с одним атомом углерода);
- ♦ вторичные (связаны с двумя атомами углерода);
- ♦ третичные (связаны с тремя атомами углерода);
- ♦ четвертичные (связаны с четырьмя атомами углерода).

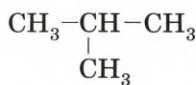


Необходимо учитывать, что свойства атомов водорода и других атомов зависят от того, с каким атомом углерода они связаны: с первичным, вторичным, третичным.

Если углеродная цепь *нормальная (неразветвлённая)*, то в ней имеются только первичные и вторичные атомы углерода. Наличие третичных и (или) четвертичных атомов углерода обусловлено *разветвлением* углеродной цепи:



неразветвлённая цепь



разветвлённая цепь

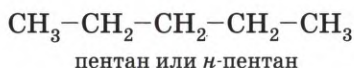
НОМЕНКЛАТУРА АЛКАНОВ

Отличительной особенностью органической химии является огромное число соединений, которые может образовывать углерод. Во избежание путаницы, возникающей из-за неточных названий, в настоящее время используют международную систематическую номенклатуру, разработанную

ИЮПАК — Международным союзом теоретической и прикладной химии. Чаще всего применяют так называемую *заместительную* систематическую номенклатуру, при этом слово «заместительная» иногда опускают. Названия, составленные по правилам этой номенклатуры, отражают структуру соединения, поэтому по названию можно однозначно представить структуру и наоборот. Номенклатура алканов — основа для названий многих органических соединений. Рассмотрим её подробно.

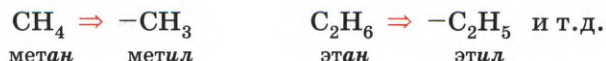
Название любого алкана имеет суффикс **-ан**.

Первые четыре члена гомологического ряда имеют исторически сложившиеся названия: *метан*, *этан*, *пропан*, *бутан*. Названия следующих углеводородов с нормальной (неразветвлённой) углеродной цепью производят от соответствующих греческих числительных*, добавляя суффикс **-ан**. Так, греческое название числа 5 — «пента», поэтому углеводород C_5H_{12} называется пентан, и т.д. Чтобы подчеркнуть, что алкан имеет нормальную (неразветвлённую) цепь, иногда используют приставку **н-**. Однако, как правило, и в отсутствие этой приставки углеводород рассматривается как нормальный. Например:



Углеводород с разветвлённой цепью представляют как продукт замещения атомов водорода в нормальном алкане на атом или группу атомов, которые называют **заместителями**. Углеводородные заместители называют углеводородными радикалами.

Углеводородный радикал (R) получается при отрыве атома водорода от молекулы алкана; его название образуют от названия углеводорода заменой суффикса **-ан** на **-ил**:



Общее название таких радикалов (заместителей) — *алкилы*, их состав выражают общей формулой $-C_nH_{2n+1}$ (см. табл. 3).

Алгоритм составления названия алкана с разветвлённой цепью

1. Выбрать самую длинную углеводородную цепь, название которой составит основу названия вещества, и пронумеровать атомы углерода в ней. Ну-

* Названия греческих числительных: *моно* (один), *ди* (два), *три* (три), *тетра* (четыре), *пента* (пять), *гекса* (шесть), *гепта* (семь), *окта* (восемь), *нона* (девять), *дека* (десять).

мерацию начинают с того конца цепи, к которому ближе стоит заместитель (задание 1). Если радикалов несколько, то нумеруют так, чтобы атомы углерода, с которыми связаны радикалы, получили минимальные номера, т.е. сумма цифр в названии должна иметь *наименьшее* значение (задание 2).

2. Назвать радикалы *в алфавитном порядке* (метил, пропил, этил).

3. Перед названием каждого радикала указать номера атомов углерода, с которыми связаны такие радикалы.

4. Если один и тот же атом углерода связан с двумя одинаковыми радикалами, то цифру, указывающую на номер этого атома углерода, нужно повторить дважды.

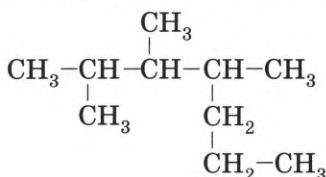
5. Число одинаковых радикалов (заместителей) указать числовыми приставками (*ди* — два, *три* — три, *тетра* — четыре).

Все цифры в названиях отделяют от слов дефисами, а друг от друга запятыми.

6. Назвать углеводород по числу атомов углерода в пронумерованной цепи.

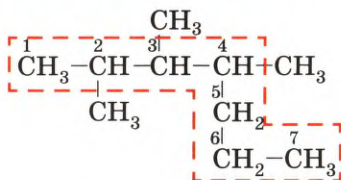


Задание 1. Назовите по систематической заместительной номенклатуре алкан следующего строения:



Решение

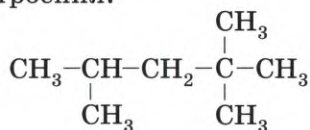
Выберем самую длинную цепь и пронумеруем атомы углерода в ней. В данном случае нумерацию следует начинать слева, поскольку слева ближайший заместитель связан со вторым атомом углерода, а справа — с четвертым:



Составим название алкана. В его молекуле имеются три метильных радикала, не входящие в основную цепь, — один радикал у второго, один у третьего и один у четвертого атома углерода. Следовательно, алкан имеет название 2,3,4-триметилгептан.



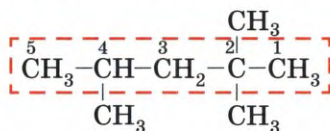
Задание 2. Назовите по систематической номенклатуре алкан следующего строения:



Решение

Выберем самую длинную цепь и пронумеруем атомы углерода.

В данном случае нумерацию следует вести справа налево, поскольку со вторым справа атомом углерода связаны два радикала, и цифры в названии будут минимальные: 2, 2 и 4. (При нумерации слева: 2, 4 и 4.)

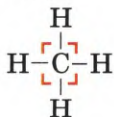


Следовательно, это 2,2,4-триметилпентан.

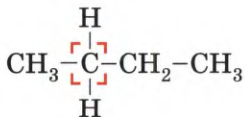
Для названия алканов, как и других органических соединений, кроме заместительной применяют и другие виды номенклатуры.

По правилам *рациональной* номенклатуры углеводороды рассматривают как производные метана, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены на радикалы. Если в формуле одинаковые радикалы повторяются несколько раз, то это показывают греческими числительными.

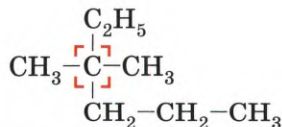
Например:



метан



метилэтилметан



диметилэтилпропилметан

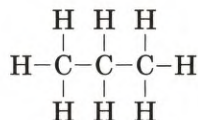
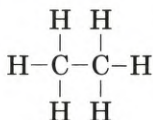
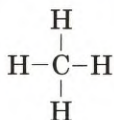
Однако рациональная номенклатура неудобна для более сложных соединений.

Сохранились и *тривиальные* (эмпирические, исторически сложившиеся) названия, которые обычно указывают на природный источник вещества или какое-либо его свойство. Например: метан, этан, винный спирт, древесный спирт, уксусная, муравьиная, лимонная и щавелевая кислоты и др.

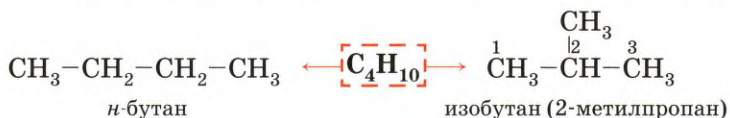
ИЗОМЕРИЯ АЛКАНОВ

Для алканов характерна **изомерия углеродного скелета** — это один из видов структурной изомерии. Первые три члена гомологического ряда ал-

канов изомеров не имеют. В молекулах метана, этана и пропана возможен единственный порядок соединения атомов углерода:



Но в молекулах остальных алканов, начиная с бутана C_4H_{10} , углеродные цепи могут быть нормальными (неразветвлёнными) и разветвлёнными:



Вещества, имеющие одинаковый состав, но отличающиеся последовательностью соединения атомов в молекулах, называют **структурными изомерами**.

Изобутан и *n*-бутан (рис. 14) — структурные изомеры. Свойства изомеров различны (табл. 5).

Таблица 5

Физические свойства изомерных бутанов

Изомер	Формулы		Температура, °С		Агрегатное состояние
	молекулярная	структурная	плавления	кипения	
Бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-138	-0,5	Газ
Изобутан	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-159,6	-11,7	Газ

Если у бутана только два изомера, то у пентана C_5H_{12} их три, а у гептана C_7H_{16} — девять. Углеводород состава $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ (декан) имеет 75 изомеров, а эйкозан $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ — 366 319. Следовательно, число изомеров быстро растёт

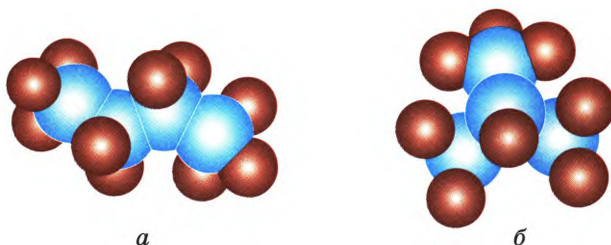


Рис. 14. Модели молекул бутанов: *a* — нормального строения; *б* — разветвлённого строения

по мере увеличения числа атомов углерода в молекуле углеводорода (см. табл. 4 на с. 42). Таким образом, явления изомерии и гомологии следует рассматривать как причины многообразия веществ.

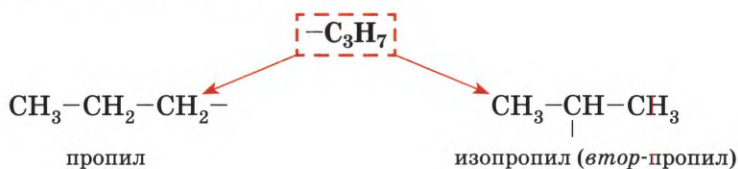
В табл. 6 приведена сравнительная характеристика гомологов и изомеров.

Сравнение гомологов и изомеров

Таблица 6

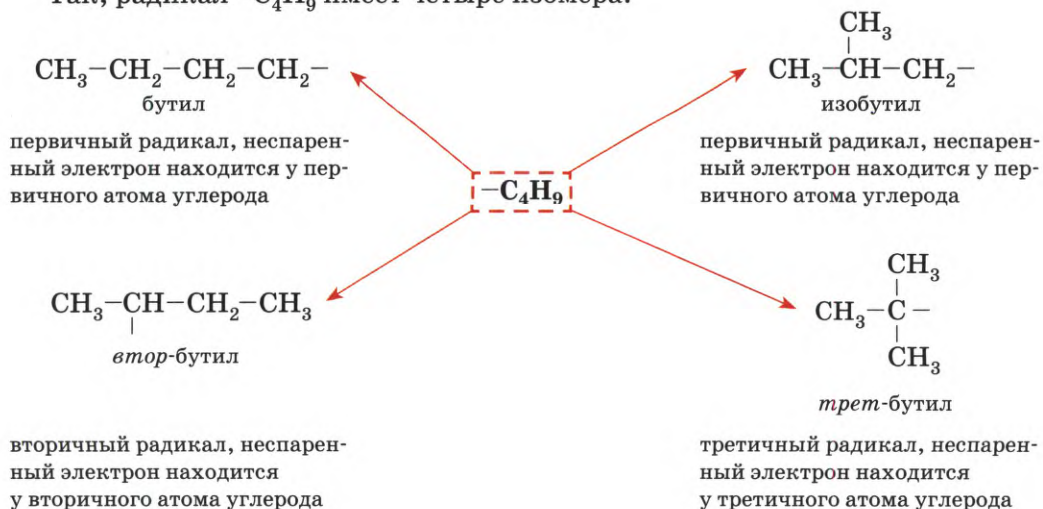
Ряд	Качественный состав	Количественный состав	Химическое строение	Химические свойства
Гомологи	Одинаковый	Различный	Сходное	Сходные
Изомеры	Одинаковый	Одинаковый	Различное	Различные

Для радикалов также характерно явление изомерии. Структурная изомерия обусловлена *строением углеродного скелета* или *положением неспаренного электрона*. Это приводит к увеличению числа изомеров по сравнению с соответствующим алканом. Например, пропан изомеров не имеет, а радикал пропил $-\text{C}_3\text{H}_7$ имеет два изомера:

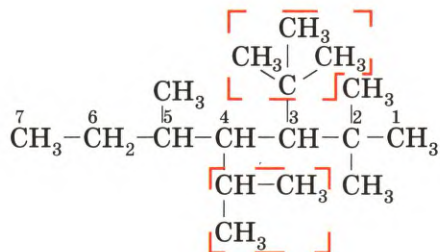


По положению неспаренного электрона алкилы классифицируют на первичные, вторичные, третичные.

Так, радикал $-\text{C}_4\text{H}_9$ имеет четыре изомера:



Названия этих радикалов надо знать, чтобы называть углеводороды сложного строения. Например:



3-*tert*-бутил-4-изопропил-2,2,5-триметилгептан

Важно научиться составлять структурные формулы изомеров, различающихся последовательностью связей атомов углерода в молекуле.

Алгоритм составления структурных формул изомеров

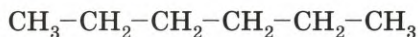
1. Составить структурную формулу углеродного скелета углеводорода *нормального строения* с заданным числом атомов углерода.
2. Постепенно укорачивать цепь (каждый раз на один атом углерода) и производить всевозможные перестановки одного или нескольких радикалов.



Задание. Составьте формулы всех изомерных углеводородов состава C_6H_{14} и назовите их по заместительной систематической номенклатуре.

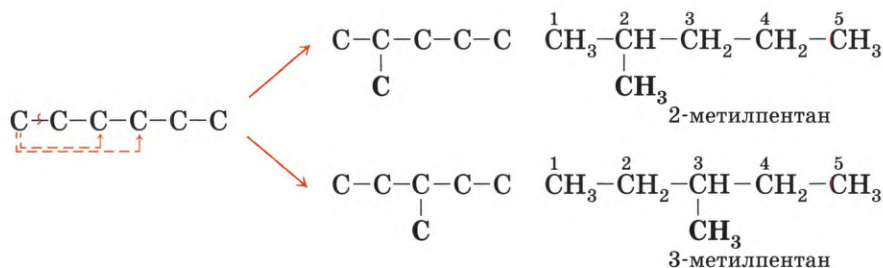
Решение

1. Составим формулу углеводорода нормального строения:

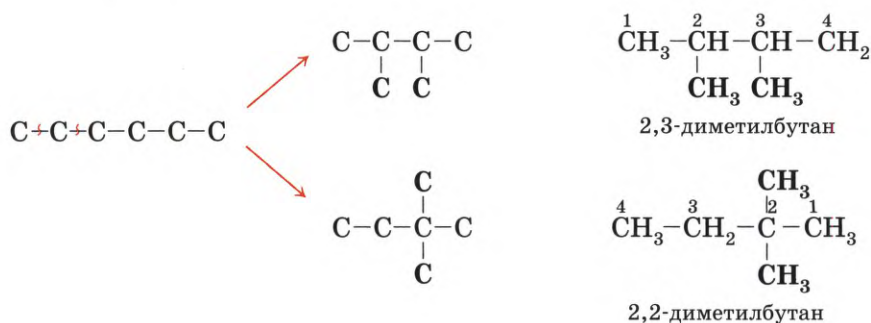


n-гексан или гексан

2. Укоротим цепь на один атом углерода и осуществим всевозможные перестановки радикала $-CH_3$ таким образом, чтобы исключить возможность получения идентичных соединений (для большей наглядности атомы водорода можно опустить):



3. Укоротим углеродную цепь ещё на один атом углерода (всего на два атома C) и сделаем все возможные перестановки двух радикалов $-\text{CH}_3$:

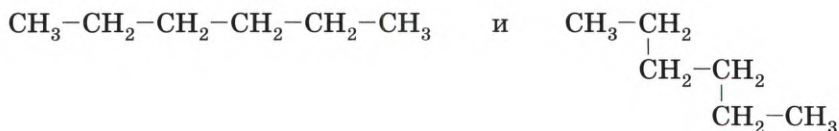


Дальнейшее укорачивание углеродной цепи невозможно, нельзя также вместо двух радикалов $-\text{CH}_3$ взять один $-\text{C}_2\text{H}_5$. Подумайте почему. Таким образом, составлены структурные формулы всех изомеров гексана — их пять.



Произвольное искривление углеводородной цепи не приводит к появлению формул новых изомеров.

Так, формулы



соответствуют одному и тому же соединению — гексану нормального строения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Назовите причины многообразия веществ в природе. Почему число органических веществ во много раз превышает число неорганических?

Т 2. В перечне формул: C_2H_6 , $C_{10}H_{18}$, C_6H_{14} , C_5H_{10} , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_3H_6 , C_8H_{16} , C_3H_4 — число формул алканов равно

- а) 2 б) 3 в) 4 г) 5

Укажите, какие из этих алканов: 1) не образуют изомеров; 2) имеют тривиальные названия.

3. Составьте молекулярную и структурную формулы алкана, в молекуле которого содержится 8 атомов углерода. Приведите формулу гомолога этого алкана, имеющего на один атом углерода меньше. Назовите все углеводороды.

4. Составьте структурные формулы:

- а) 2-метилгексана в) 3-метилгептана
б) 2,3,3-триметилпентана г) 2,2-диметилпропана

Какие из этих углеводородов являются изомерами?

5. Определите число веществ, обозначенных формулами:

- а) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ в) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$
б) $CH_3-\overset{\overset{CH_2}{|}}{\underset{\underset{CH_2-CH_3}{|}}{CH_2}}$ г) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_2-CH_3$

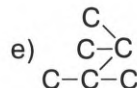
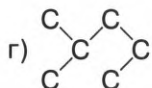
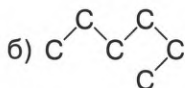
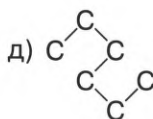
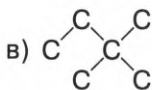
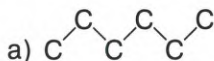
6. Назовите следующие углеводороды и укажите формулы гомологов и изомеров:

- а) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_3$ в) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}}-CH_2-CH_3$
б) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$ г) $CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-CH_2-CH_3$

7. Составьте структурные формулы:

- а) 4-втор-бутил-3,5-диметилгептана б) 4-изопропил-3-этилгептана

8. Среди формул, которые приведены ниже (символы атомов водорода опущены для большей наглядности), найдите и выпишите формулы структурных изомеров и конформеров. Допишите опущенные символы атомов водорода, назовите вещества.



9. В состав углеводорода количеством вещества 4 моль входит $1,2 \cdot 10^{25}$ атомов углерода и $2,88 \cdot 10^{25}$ атомов водорода. Определите молекулярную формулу углеводорода, составьте структурную формулу изомера такого состава, имеющего четвертичный атом углерода, и назовите его.
10. Метан, объёмом 500 л, в котором содержится 10,4% примесей негорючих газов, сожгли в кислороде. Определите массу полученной воды и объём (н.у.) углекислого газа.

§ 8

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Повторите: типы кристаллических решёток; реакции замещения в неорганической химии.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Физические свойства предельных углеводородов, как и других органических соединений, определяются их составом и строением. Алканы, как и многие органические вещества, имеют молекулярное строение и молекулярную кристаллическую решётку в твёрдом состоянии.

Четыре первых члена гомологического ряда (CH_4 – C_4H_{10}) при обычных условиях — газы, не обладающие цветом и запахом. Нормальные (неразветвлённые) алканы от пентана до пентадекана (C_5H_{12} – $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$) — бесцветные жидкости, имеющие запах, начиная с $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ — твёрдые вещества белого цвета, жирные на ощупь. По мере увеличения числа атомов углерода в цепи увеличивается взаимное притяжение молекул, что ведёт к повышению температур кипения и плавления алканов (табл. 7).

Алканы с разветвлённой цепью кипят при более низкой температуре, чем аналогичные им по составу алканы нормального строения (см. табл. 5

на с. 47). Это объясняется меньшим взаимодействием между молекулами с разветвлённой цепью. Ответвления от главной цепи препятствуют сближению молекул, поэтому на отделение их друг от друга нужно затратить меньше энергии.

Предельные углеводороды — неполярные соединения. Вследствие этого они практически не растворяются в воде (полярный растворитель). Так, если прилить к воде бензин или керосин, которые представляют собой смеси жидких углеводородов, то образуются два слоя: верхний — углеводородный, нижний — водный. Но алканы хорошо растворяются в неполярных органических растворителях, таких как бензол, тетрахлорметан и др. (Вспомните правило — подобное растворяется в подобном.)

Жидкие углеводороды легко смешиваются друг с другом, они также хорошо растворяют и твёрдые углеводороды. Это их свойство используют для очистки поверхности предметов от загрязнений. Например, с помощью керосина или бензина удаляют минеральное масло (смесь жидких алканов и некоторых других соединений) или битум (смесь твёрдых алканов и других углеводородов).

Таблица 7

Состав и физические свойства алканов с неразветвлённой цепью

Название	Молекулярная формула	Температура, °С		Агрегатное состояние при обычных условиях	Запах
		плавления	кипения		
Метан	CH_4	–182	–162	Газ	Нет
Этан	C_2H_6	–183	–89	»	»
Пропан	C_3H_8	–187	–42	»	»
Бутан	C_4H_{10}	–138	–0,5	»	»
Пентан	C_5H_{12}	–130	36	Жидкость	Бензина
Гексан	C_6H_{14}	–95	69	»	»
Гептан	C_7H_{16}	–91	98	»	»
Октан	C_8H_{18}	–57	126	»	»
Нонан	C_9H_{20}	–54	151	»	»
Декан	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	–30	174	»	»
Ундекан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	–26	196	»	»
Додекан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	–10	216	»	»
...
Эйкозан	$\text{C}_{20}\text{H}_{42}$	37	343	Твёрдый	Нет

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ

Свойства органических соединений зависят от состава и строения их молекул, от природы химических связей. В молекулах алканов все атомы связаны друг с другом прочными σ -связями. Валентности атомов углерода, не затраченные на их связь друг с другом, полностью, до предела насыщены атомами водорода, поэтому алканы называют **предельными** или **насыщенными** углеводородами. Это прочные соединения, в обычных условиях они *малоактивны*. По этой причине их называли **парафинами** (от лат. *parum affinis* — мало сродства).

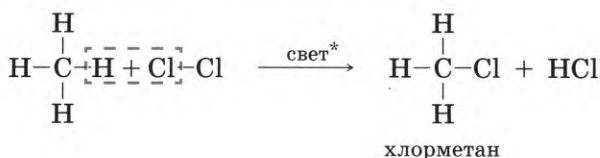
Полярность связей C—H и C—C мала или равна нулю, поэтому для алканов более характерны радикальные реакции, протекающие под действием света, высокой температуры или катализаторов. Эти реакции могут сопровождаться разрывом связей C—H или разрывом цепи атомов углерода (связей C—C). Наиболее характерны для алканов реакции *радикального замещения* атомов водорода S_R , сопровождающиеся разрывом связей C—H.

Реакции радикального замещения

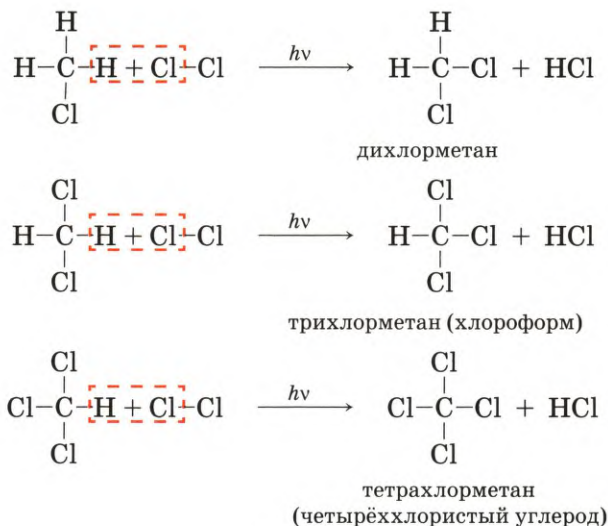
Галогенирование. Это реакция замещения атомов водорода в молекуле алкана на атомы галогенов с образованием галогенопроизводных.

Галогенопроизводные углеводородов — это соединения, содержащие атомы галогенов, связанные с углеводородным радикалом.

Фтор реагирует с алканами очень энергично (как правило, со взрывом), при этом рвутся все связи C—H и C—C, и в результате образуются тетрафторметан CF_4 и фтороводород HF. Практического значения реакция не имеет. С иодом алканы не взаимодействуют, поэтому на практике осуществляют реакции *хлорирования* и *бромирования*, которые протекают под действием света или высокой температуры. Например, если сосуд со смесью метана и хлора выставить на рассеянный солнечный свет (при сильном освещении может произойти взрыв), то можно наблюдать постепенное ослабление жёлто-зелёной окраски хлора вследствие взаимодействия его с метаном. В ходе реакции происходит последовательное замещение всех атомов водорода и образуется смесь хлорпроизводных метана:



* Воздействие света на вещества обозначают также буквами $h\nu$.

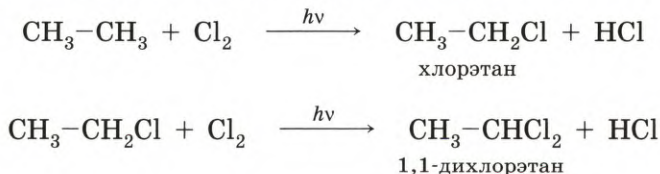


Последовательную цепь реакций метана с хлором можно выразить следующей краткой схемой:



Здесь над каждой стрелкой указаны реагент и условия протекания реакции, за стрелкой — основной продукт реакции, а под ней — второй продукт реакции.

Аналогично протекает реакция хлорирования этана:



На второй стадии хлорирования преимущественно замещается атом водорода, связанный с тем атомом углерода, у которого уже произошло замещение на первой стадии.

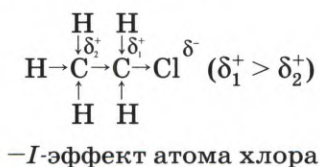
Причина этого — взаимное влияние атомов в молекуле хлорпроизводного. Атом хлора более электроотрицателен, чем атом углерода, поэтому электронная плотность σ -связи C—Cl смещена в его сторону. Вследствие этого атом хлора приобретает частичный отрицательный, а атом углерода — частичный положительный заряд, т.е. происходит поляризация связи.

Смещение электронной плотности по системе σ -связей от одного атома к другому вследствие их разной электроотрицательности называют **индуктивным эффектом** (обозначается I).

Чтобы компенсировать частичный положительный заряд, атом углерода смещает в свою сторону электронную плотность от двух атомов водорода, соединённых с ним. В результате этого химические связи C–H становятся более полярными и менее прочными, поэтому в дальнейшем именно эти атомы водорода легче замещаются на атомы хлора. Влияние атома хлора распространяется не только на атом углерода, непосредственно связанный с ним, но и на метильный радикал. Однако индуктивное влияние атома хлора на удалённые атомы оказывается гораздо меньшим, чем на соседний атом, это значит, что индуктивный эффект затухает по мере удаления от заместителя, вызывающего этот эффект.

Атом или группа атомов, оттягивающие электроны σ -связи от атомов углерода в свою сторону, обладают **отрицательным индуктивным эффектом** ($-I$ -эффект). Такие атомы и группы атомов обладают электроноакцепторными свойствами. Отрицательный индуктивный эффект проявляют атомы, имеющие большую электроотрицательность, чем атом углерода (F, Cl, Br и др.), или группы, содержащие более электроотрицательный атом, чем атом углерода ($-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$ и др.).

Направление смещения электронной плотности σ -связей обозначают прямыми стрелками в структурной формуле:



Одновременно и атом хлора испытывает влияние радикала.

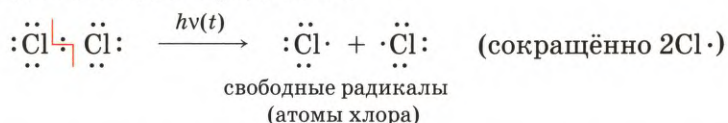
Атомы и группы атомов, смещающие электронную плотность σ -связи от себя, обладают **положительным индуктивным эффектом** ($+I$ -эффект), т.е. обладают электронодонорными свойствами. Такой эффект проявляют углеводородные радикалы ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др.). С увеличением числа атомов углерода в алкильном радикале положительный индуктивный эффект увеличивается.

Вследствие смещения электронной плотности от двух атомов водорода и метильного радикала к атому углерода, который связан с атомом хлора, ковалентная связь C–Cl становится менее полярной.

Таким образом, в молекуле хлорэтана атом хлора проявляет отрицательный индуктивный эффект по отношению к углеводородному радикалу, а углеводородный радикал оказывает положительный индуктивный эффект на атом хлора. В этом заключается взаимное влияние атомов в молекулах.

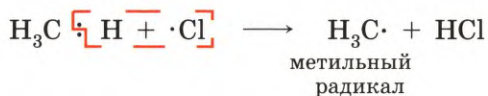
Реакция галогенирования протекает по **цепному свободнорадикальному механизму**. Как и любая цепная реакция, она протекает в несколько стадий.

1. Инициирование (зарождение цепи). На этой стадии под действием света или тепла гомолитически разрывается связь в молекуле хлора как наименее прочная. (Сравните: энергия гомолитического разрыва связи Cl—Cl равна 239 кДж/моль, а связи C—H в метане — 410 кДж/моль.) В результате образуются два свободных радикала:



Свободные радикалы очень неустойчивы, они обладают высокой химической активностью.

2. Рост (развитие) цепи. Образовавшийся атом хлора взаимодействует с молекулой метана, отрывает от неё атом водорода, образуя молекулу хлороводорода и метильный радикал:



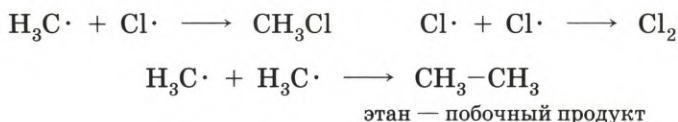
Метильный радикал, в свою очередь, реагирует с молекулой хлора и образует хлорметан и новый свободный атом хлора:



Этот атом взаимодействует с другой молекулой метана с образованием метильного радикала и т.д.

Таким образом, на стадии роста цепи постоянно образуются свободные радикалы, поэтому реакция продолжается.

3. Обрыв цепи. Радикалы и свободные атомы хлора взаимодействуют между собой, на этой стадии новые радикалы не образуются:



Следовательно, механизм цепной реакции заключается в том, что при каждом элементарном взаимодействии радикал образует, кроме молекул продукта реакции, один новый радикал.

За разработку теории цепных реакций выдающийся советский химик Н.Н. Семёнов и английский учёный С. Хиншелвуд были удостоены в 1956 г. высшей научной награды — Нобелевской премии.



Николай Николаевич Семёнов

(1896—1986)

Советский учёный, один из основоположников химической физики, академик, лауреат Ленинской, Государственной и Нобелевской (совместно с С. Хиншелвудом) премий. Им разработана и экспериментально обоснована теория цепных реакций и создана на её основе теория воспламенения и взрывов, имеющая большое практическое значение.



Сирил Норман Хиншелвуд

(1897—1967)

Английский физико-химик, один из создателей теории цепных реакций, член и президент Лондонского королевского общества, иностранный член Академии наук СССР. За исследования кинетики и механизмов цепных разветвлённых процессов награждён Нобелевской премией по химии (совместно с Н.Н. Семёновым).

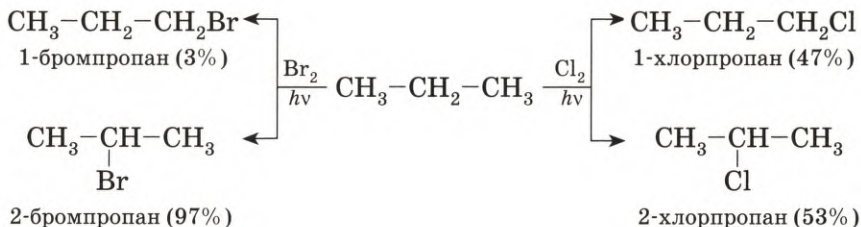
Реакции замещения с участием гомологов метана, кроме этана, протекают *избирательно (селективно)*. Это обусловлено различной прочностью связей С—Н в их молекулах. Прочность связи зависит от того, *с каким атомом углерода* связан атом водорода. Прочнее всего он связан с первичным атомом углерода ($E_{\text{св}} = 410$ кДж/моль), слабее всего — с третичным ($E_{\text{св}} = 382$ кДж/моль).



В первую очередь замещаются атомы водорода у третичного, затем — у вторичного и в последнюю очередь — у первичного атома углерода.

Атом углерода, у которого происходит разрыв или образование связей, называют **реакционным центром**.

Селективность протекания реакции зависит от *природы галогена*: чем менее активен галоген, тем выше его избирательность. Так, в одинаковых условиях проведения реакции атомы брома обладают большей избирательностью, чем атомы хлора:

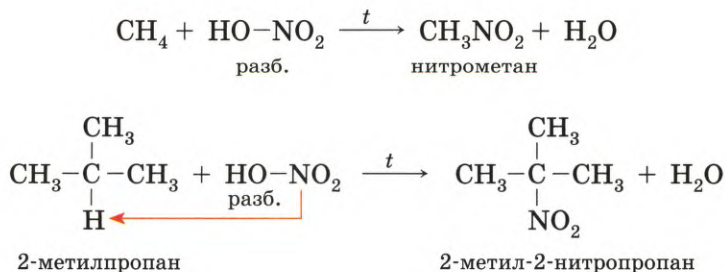


Хлорирование алканов имеет промышленное значение. Например, из метана получают такие органические растворители, как дихлорметан CH_2Cl_2 , трихлорметан (хлороформ) CHCl_3 и тетрахлорметан CCl_4 (четырёх-хлористый углерод, в быту его называют «жидкость для выведения пятен»). Галогенированием алканов получают фреоны, которые в качестве хладагентов применяют в холодильных установках и кондиционерах.

Нитрование. Это реакция замещения атомов водорода на остаток азотной кислоты — нитрогруппу $-\text{NO}_2$ — с образованием нитросоединений.

Нитросоединения — это вещества, в молекулах которых нитрогруппа связана непосредственно с атомом углерода.

Реакцию нитрования в лабораторных условиях проводят разбавленной азотной кислотой при нагревании до 140°C (в промышленных условиях — в газовой фазе при небольшом повышении давления и более высокой температуре):



Процесс нитрования также протекает *по радикальному механизму*.

Эта реакция была открыта в 1888 г. и названа по имени автора открытия **реакцией Коновалова**.



Михаил Иванович Коновалов

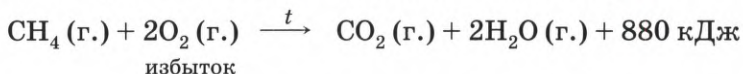
(1858—1906)

Русский химик-органик. Известен исследованиями в области химии нефти. Разработал метод нитрования предельных углеводов (реакция Коновалова). Своей реакцией нитрования алканов он, по словам Н.Д. Зелинского, «оживил химических мертвецов», какими в то время считали парафиновые углеводороды.

Реакции окисления

Горение (полное и неполное). Наиболее важной реакцией алканов является горение. Сжигание природного газа, бензина, керосина, мазута, в состав которых входят алканы, даёт тепло и свет, а также приводит в движение многие машины.

При обычной температуре углеводороды не вступают в реакцию с кислородом воздуха, её можно инициировать либо поджиганием, либо действием электрического разряда. Из повседневной жизни вам известно, что, для того чтобы загорелся метан (главная составная часть бытового газа), его надо поджечь. Метан горит почти бесцветным пламенем, не оставляя копоти с образованием оксида углерода(IV) и воды и выделением энергии:



Если приготовить смесь из одного объёма метана и двух объёмов кислорода (см. уравнение), то при её поджигании или пропускании через неё электрической искры происходит сильный взрыв. Смеси метана с воздухом могут образоваться в угольных шахтах, заводских котельных, жилых домах. Нередко это является причиной аварий и несчастных случаев.

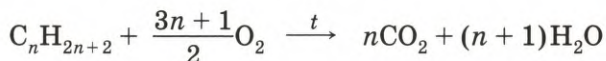
Чтобы избежать этого, в шахтах, например, устанавливают мощные вентиляционные устройства. Автоматические приборы-анализаторы контролируют наличие метана в воздухе и сигнализируют об утечке газа.

В квартирах газоанализаторы отсутствуют, поэтому для предотвращения взрывов при бытовом использовании газа на газовых станциях в него добавляют некоторое количество метилмеркаптана CH_3SH . Это вещество имеет сильный неприятный запах, благодаря которому можно сразу определить, что произошла утечка газа. Почувствовав запах, надо погасить газовую горелку и быстро проветрить помещение.

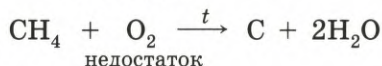
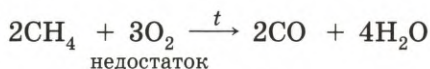
Аналогично протекают реакции горения и других газообразных, жидких, а также твёрдых углеводородов. Нужно весьма осторожно обращаться

с такими жидкостями, как бензин, керосин и т.п., поскольку уже при обычной температуре в воздухе находится достаточно паров углеводородов, которые легко воспламеняются от пламени спички, искры. Это может вызвать пожар, сопровождающийся взрывом. Подобные жидкости не следует хранить в открытых сосудах.

Процесс полного горения алканов можно выразить уравнением в общем виде:

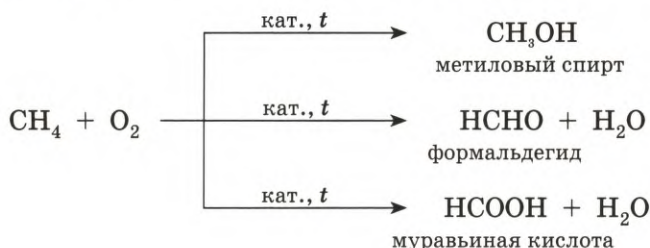


При *недостатке кислорода* углеводород сгорает не полностью, в результате образуется **ядовитый газ** — **оксид углерода(II)** или выделяется углерод в свободном виде:

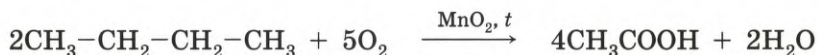


При этом пламя горелки приобретает жёлтую окраску.

Каталитическое окисление кислородом воздуха. При каталитическом окислении метана в зависимости от катализатора и условий проведения реакции образуется или спирт, или альдегид, или кислота:



Гомологи метана окисляются при нагревании в присутствии соединений марганца с разрывом углеродной цепи и образованием преимущественно кислот. Например, окислением бутана в промышленности получают уксусную кислоту:



При обычных условиях алканы не обесцвечивают раствор перманганата калия KMnO_4 и бромную воду Br_2 .

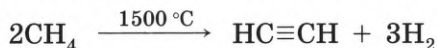
Термические превращения алканов

При температуре выше 500 °С алканы разлагаются с выделением водорода и образованием углеводородов более низкой молекулярной массы. В этих реакциях происходит гомолитический разрыв связей С–Н и С–С.

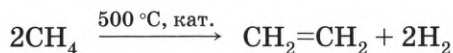
Разложение. При сильном нагревании (около 1000 °С) без доступа воздуха предельные углеводороды полностью разлагаются на углерод и водород, т.е. происходит разрыв связей С–Н и С–С. Эту реакцию называют **пиролизом** (от греч. *pyr* — огонь, *lysis* — разложение). Пиролиз метана используют для получения водорода и сажи:



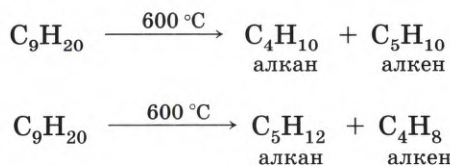
При нагревании до 1500 °С и последующем быстром охлаждении продуктов пиролиза метана образуется ацетилен — промежуточный продукт разложения (это основной способ получения ацетилена в промышленности):



При нагревании метана до 500 °С в присутствии катализатора образуется этилен:



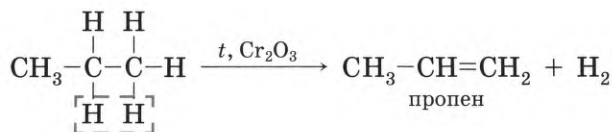
Крекинг. Крекинг (от англ. *cracking* — расщепление) алканов протекает преимущественно с разрывом связей С–С, при этом образуется смесь алканов и алкенов с меньшим числом атомов углерода в молекуле. При крекинге более вероятен разрыв связи С–С, находящейся ближе к центру молекулы, например:



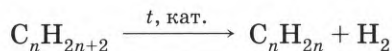
В зависимости от условий проведения различают крекинг:

- ♦ **термический** (проводят при температуре 500–700 °С);
- ♦ **каталитический** (проводят при более низкой температуре 400–500 °С в присутствии катализаторов — алюмосиликатов).

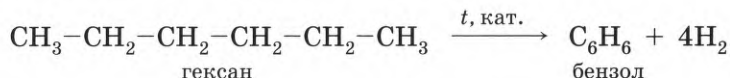
Дегидрирование. Реакция дегидрирования алканов — отщепление водорода — протекает при 400–600 °С (при этой температуре крекинг ещё не идёт) в присутствии катализатора (Pt или Cr₂O₃) и сопровождается образованием преимущественно алкенов:



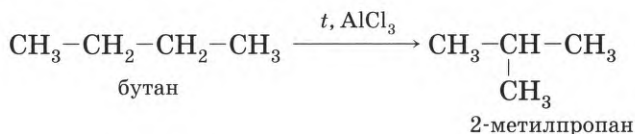
Процесс дегидрирования алканов можно выразить уравнением в общем виде:



Дегидроциклизация (ароматизация). Предельные углеводороды, содержащие *шесть* атомов углерода и более, при нагревании в присутствии катализатора способны к реакции дегидрирования, в ходе которой отщепление водорода сопровождается замыканием цепи в цикл (циклизация). Это реакция дегидроциклизации, или ароматизации. Она сопровождается образованием бензола и его производных:



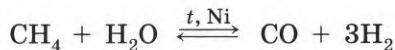
Изомеризация. Превращение алкана неразветвлённого строения в разветвлённый его изомер называют **реакцией изомеризации** (происходит при нагревании в присутствии катализатора):



В реакцию изомеризации вступают алканы, в молекулах которых *не менее четырёх* атомов углерода.

Конверсия метана

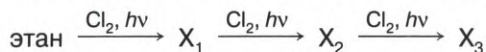
Конверсия метана — его взаимодействие с водой, протекает при высокой температуре (800–900 °С) в присутствии никелевого катализатора и сопровождается образованием смеси оксида углерода(II) и водорода, которую называют **синтез-газом**:



Синтез-газ — ценное химическое сырьё, его используют для получения многих органических соединений, а выделяемый из смеси водород — для производства аммиака.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Можно ли обнаружить появление метана в шахте органолептическим путём, т.е. с помощью органов чувств? Почему?
2. Выпишите формулы или названия веществ, которые кипят при более высокой температуре: а) HCl или NaCl ; б) гексан или гептан; в) пентан или 2-метилбутан; г) NH_3 или H_2O . Поясните ответ.
3. Какой из атомов — хлора или брома — проявляет больший индуктивный эффект в молекулах галогеналканов? Ответ поясните.
4. Укажите, чем различаются реакции замещения с участием органических и неорганических веществ. Ответ подтвердите примерами уравнений реакций.
5. Объясните, почему не горит четырёххлористый углерод, в то время как все другие хлорпроизводные метана — горючие вещества.
6. Напишите уравнение реакции горения пропана, подберите коэффициенты методом электронного баланса и укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем. В каком объёмном отношении необходимо смешать исходные газообразные вещества, чтобы образовалась взрывчатая смесь?
7. Как опытным путём можно отличить метан от водорода? Напишите уравнения в соответствии с последовательностью проведения реакций.
8. Выберите формулы веществ, с которыми взаимодействует бутан: Br_2 , HBr , O_2 , HNO_3 , H_2O . Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения соответствующих реакций, укажите условия их проведения, назовите продукты реакций.
9. Составьте уравнения следующих превращений, назовите вещества X_1 — X_3 :



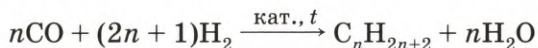
10. Вычислите объём технического хлора (н.у.), массовая доля примесей в котором 10%, необходимого для получения 47,8 г хлороформа при хлорировании метана.
11. Выведите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором составляет 84,21%. Плотность паров вещества по водороду равна 57. Напишите структурную формулу изомера, имеющего один четвертичный и один третичный атомы углерода, назовите его.

★

12. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметки «Русский химик-органик М.И. Коновалов» и «Нобелевский лауреат Н.Н. Семёнов».
13. **Проект.** Объединившись с товарищами, разработайте инструкцию по безопасному обращению с природным газом. В зависимости от своих склонностей представьте инструкцию в виде картинок, презентации, текста в прозе или в стихотворной форме и т.д.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

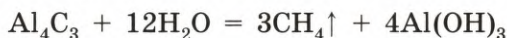
Предельные углеводороды широко распространены в природе. Основными источниками их получения в промышленности являются нефть, природные и попутные газы. В промышленности алканы получают также по **реакции Фишера — Тропша** — термokatалитическим восстановлением оксида углерода(II). Продукт реакции — смесь алканов:



В лаборатории алканы могут быть получены синтетически.

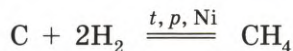
МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАНА

♦ **Гидролиз карбида алюминия водой:**

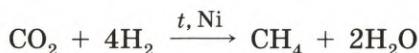
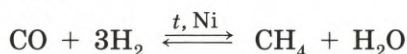


Эти реакции подтверждают, что деление химии на органическую и неорганическую часто довольно условно, и указывают на генетическую взаимосвязь органических и неорганических соединений.

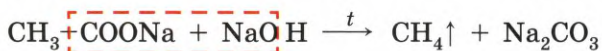
♦ **Синтез из простых веществ** протекает в атмосфере водорода при нагревании углерода до 400–500 °С и повышенном давлении в присутствии катализаторов (Ni, Pt, Pd):



♦ **Термокatalитическое восстановление оксидов углерода:**



♦ **Реакция декарбоксилирования (реакция Дюма)** — сплавление кристаллических солей уксусной кислоты с твёрдой щёлочью (рис. 15):



Функциональной группой карбоновых кислот является карбоксильная группа $-\text{COOH}$, поэтому реакцию её отщепления называют **реакцией декарбоксилирования**.

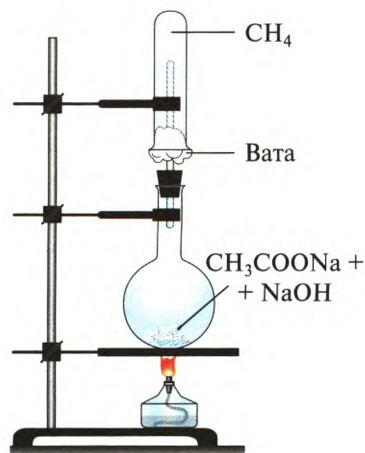


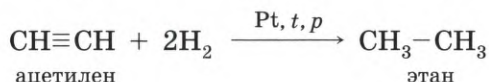
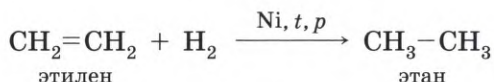
Рис. 15. Получение метана в лаборатории

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГОМОЛОГОВ МЕТАНА

♦ Каталитическое гидрирование непредельных углеводородов.

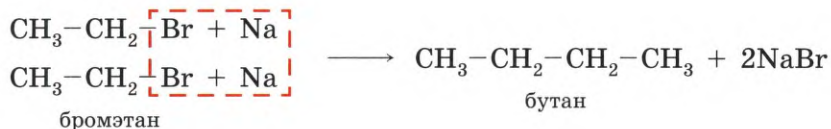
Гидрирование (гидрогенизация) — присоединение водорода к органическим соединениям по кратным связям.

Гидрирование непредельных углеводородов происходит в присутствии катализатора (Pt, Ni, Pd) при нагревании и повышенном давлении:



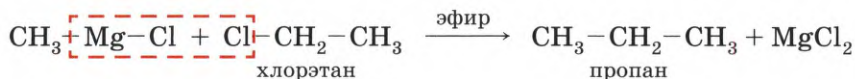
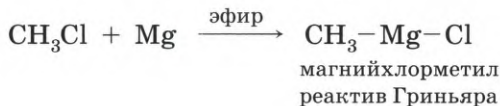
♦ Реакция изомеризации (с. 63).

Реакция Вюрца. При взаимодействии галогеналканов с натрием атомы металла отщепляют от молекул галогенопроизводного алкана атомы галогена, образовавшиеся при этом радикалы соединяются между собой, образуя молекулы нового углеводорода с удвоенным (*чётным*) числом атомов углерода в цепи:



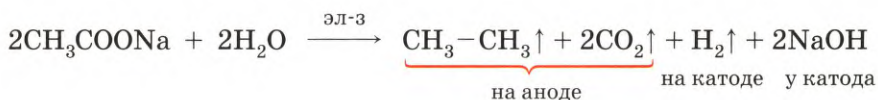
Эта реакция может быть использована преимущественно для получения симметричных алканов, молекулы которых состоят из двух одинаковых частей. Реакция открыта французским химиком Ш. Вюрцем в 1855 г., применяют её главным образом для получения углеводородов с длинной углеродной цепью.

♦ Синтез Гриньяра. Этот способ основан на использовании магнийорганических соединений (реактива Гриньяра):



Этой реакцией можно получать углеводороды как с *чётным*, так и с *нечётным* числом атомов углерода в цепи (в отличие от реакции Вюрца), но в настоящее время она не имеет практического значения.

♦ **Электролиз растворов солей карбоновых кислот (реакция Кольбе).**
Суммарное уравнение электролиза:



ПРИМЕНЕНИЕ АЛКАНОВ

Из предельных углеводородов наибольшее применение находит метан — важнейшая составная часть природного газа. Вам известно, что при горении метана выделяется много теплоты (см. уравнение реакции на с. 60), поэтому природный газ широко используют для получения энергии.

Пользуясь метаном в быту, необходимо соблюдать осторожность, так как *с воздухом он образует взрывоопасную смесь*. Наиболее сильный взрыв происходит, если смешать один объём метана с десятью объёмами воздуха. При других объёмных отношениях также происходит взрыв, но меньшей силы. Поскольку метан не имеет запаха, то в бытовой газ, как вы знаете, добавляют небольшое количество сильно пахнущего вещества, что позволяет обнаруживать утечку газа.

Метан применяют и как исходное сырьё для получения ряда важных продуктов — водорода, ацетилен, фреонов, метилового спирта, муравьиной кислоты, синтетических каучуков и многих других веществ (рис. 16).

Пропан в смеси с бутаном (пропан-бутановая смесь) используют в качестве топлива, особенно в населённых пунктах, в которые не подведён природный газ. Эту смесь в сжиженном виде транспортируют в баллонах.

Смеси жидких углеводородов с числом атомов углерода в молекулах больше семи применяют как моторное топливо (бензин, керосин, дизельное топливо) и в качестве растворителей.

Широкое применение находят и такие смеси предельных углеводородов, как парафин и вазелин. **Парафин** — твёрдая белая масса, представляющая собой смесь твёрдых углеводородов (температура плавления 50–54 °С). Он используется для тепловых процедур в медицине, для изготовления свечей, им пропитывают упаковочную бумагу и т.д. **Вазелин** — смесь жидких и твёрдых углеводородов — применяют в медицине для приготовления

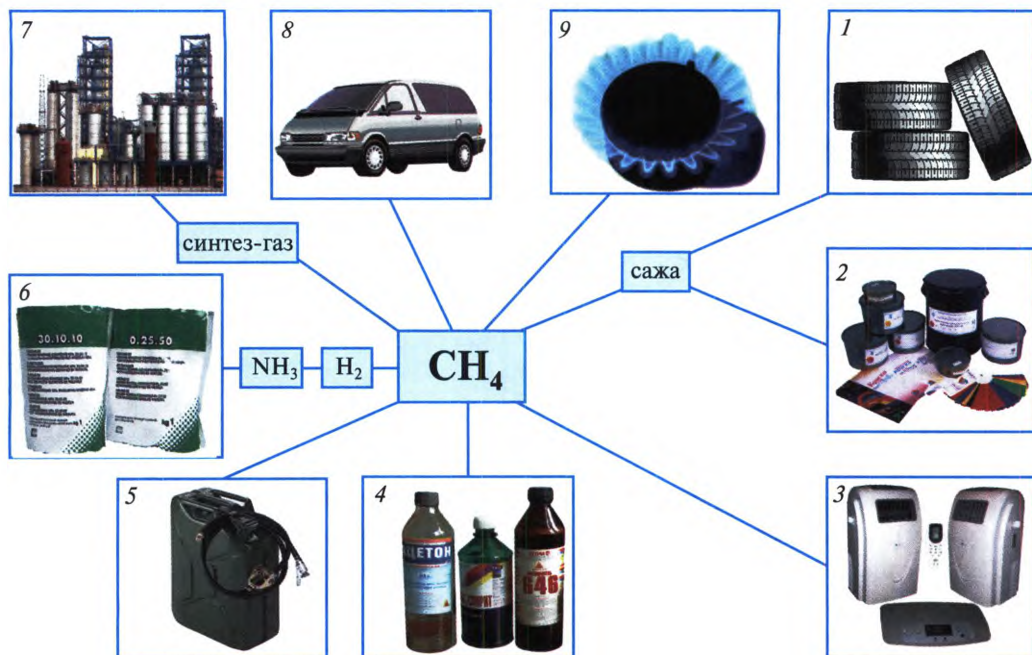
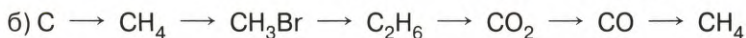
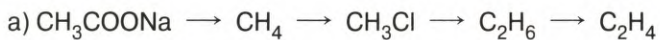


Рис. 16. Применение метана для получения: 1 — резины; 2 — типографской краски; 3 — хладагентов; 4 — растворителей; 5 — синтетического бензина; 6 — водорода, аммиака и азотных удобрений; 7 — синтез-газа; в качестве: 8 — горючего для двигателей внутреннего сгорания; 9 — промышленного и бытового газа

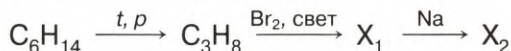
мазей, в парфюмерии для производства косметических средств. Смесь углеводородов с более высокой температурой плавления ($60\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$) встречается в природе в виде минерала *озокерита* (горного воска). Его применяют для лечебных тепловых процедур. При микробиологической переработке алканов, содержащих 10–20 атомов углерода, получают белковую массу, которую используют как корм для скота.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения следующих превращений, укажите условия протекания реакций, назовите все вещества.



Т 2. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт X_2

а) *n*-гексан

в) 2,2-диметилбутан

б) 3-метилпентан

г) 2,3-диметилбутан

Составьте уравнения реакций.

- Зная химические свойства алканов, объясните, почему декарбоксилированием соответствующих солей не удаётся получить гомологи метана с хорошим выходом.
- Какие вещества понадобятся для получения 2-хлорбутана из метана? Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения реакций, укажите условия их проведения.
- Напишите уравнения реакций получения алкана, протекающих:
 - без изменения длины углеродной цепи;
 - с увеличением длины углеродной цепи;
 - с уменьшением длины углеродной цепи.
- Составьте таблицу, обобщающую сведения о предельных углеводородах. Сделайте в ней три графы: свойства алканов, примеры уравнений реакций, применение конкретных углеводородов в соответствии со свойствами. Укажите в таблице области применения метана, обусловленные его способностью вступать в реакции горения, замещения, полного и неполного разложения, каталитического окисления кислородом воздуха.
- Вычислите количество теплоты, которая выделяется при сжигании 1 м^3 природного газа, содержащего (по объёму) 95% метана, 3% углекислого газа и 2% азота. Тепловой эффект реакции горения метана равен 880 кДж/моль .
- Хлороформ применяют для наркоза. Вычислите массы метана и хлора, необходимых для получения 1 л жидкого хлороформа, если его плотность $1,48 \text{ г/см}^3$.
- Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте сообщение о производстве микробиологического белка из алканов или о влиянии использования углеводородного топлива на окружающую среду.
- Укажите наиболее опасные для нашей планеты вещества-загрязнители, которые являются производными метана и этана. В чём состоит их опасность?

ВЫВОД ХИМИЧЕСКИХ ФОРМУЛ

Молекулярную формулу вещества можно вывести несколькими способами:

- 1) по относительной плотности вещества и массовым долям элементов;
- 2) по относительной плотности вещества и массе (объёму или количеству вещества) продуктов сгорания (этот способ применим для горючих веществ);
- 3) на основании общей формулы гомологического ряда органических соединений.

ВЫВОД ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И МАССОВЫМ ДОЛЯМ ЭЛЕМЕНТОВ

Алгоритм решения задач

1. Рассчитать молярную массу вещества:

а) по относительной плотности газа по водороду, воздуху или другому указанному в условии газу:

$$M(\text{газа}) = 2D_{\text{H}_2}(\text{газа}); \quad M(\text{газа}) = 29D_{\text{возд}}(\text{газа});$$

б) по плотности данного газообразного вещества (г/л) при н.у.:

$$M(\text{газа}) = V_m \cdot \rho; \quad M(\text{газа}) = 22,4 \text{ л/моль} \cdot \rho.$$

2. Вычислить массу 1 моль вещества:

$$m(\text{в-ва}) = 1 \text{ моль} \cdot M(\text{в-ва}).$$

3. Зная массовые доли элементов, вычислить массу атомов каждого элемента в одном моле вещества:

$$m(\text{Э}) = w(\text{Э}) \cdot m(\text{в-ва}).$$

4. Определить количество вещества атомов элементов в одном моле вещества:

$$\nu(\text{Э}) = \frac{m(\text{Э})}{M(\text{Э})}.$$

5. Записать молекулярную формулу вещества.



Задача 1. Установите формулу вещества, массовая доля углерода в котором 82,75%, а водорода — 17,25%. Относительная плотность паров вещества по водороду равна 29.

Дано:

$$w(\text{C}) = 82,75\%$$

$$w(\text{H}) = 17,25\%$$

$$D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y) = 29$$

Найти: C_xH_y

Решение

1. Рассчитываем молярную массу вещества:

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 2D_{\text{H}_2}(\text{C}_x\text{H}_y);$$

$$M(\text{C}_x\text{H}_y) = 2 \text{ г/моль} \cdot 29 = 58 \text{ г/моль}.$$

2. Вычисляем массу 1 моль вещества:

$$m(\text{C}_x\text{H}_y) = M(\text{C}_x\text{H}_y) \cdot \nu(\text{C}_x\text{H}_y);$$

$$m(\text{C}_x\text{H}_y) = 58 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ моль} = 58 \text{ г}.$$

3. Определяем массы углерода и водорода в 1 моль вещества:

$$m(\text{C}) = w(\text{C}) \cdot m(\text{C}_x\text{H}_y); \quad m(\text{C}) = 0,8275 \cdot 58 \text{ г} = 48 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = w(\text{H}) \cdot m(\text{C}_x\text{H}_y); \quad m(\text{H}) = 0,1725 \cdot 58 \text{ г} = 10 \text{ г}.$$

4. Находим количество вещества атомов водорода и углерода в 1 моль вещества:

$$\nu(\text{C}) = \frac{m(\text{C})}{M(\text{C})}; \quad \nu(\text{C}) = \frac{48 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} = 4 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}) = \frac{m(\text{H})}{M(\text{H})}; \quad \nu(\text{H}) = \frac{10 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}} = 10 \text{ моль}.$$

5. Записываем молекулярную формулу вещества. Для этого находим соотношение количеств вещества атомов углерода и водорода:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 4 : 10 \Rightarrow \text{формула вещества } \text{C}_4\text{H}_{10} \text{ — это бутан}.$$

Ответ: формула вещества C_4H_{10} .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Установите молекулярную формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором равна 83,34%. Относительная плотность его паров по воздуху равна 2,483.
2. Массовая доля углерода в веществе составляет 51,89%, хлора — 38,38%, остальное — водород. Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 46,25. Выведите молекулярную формулу вещества.

ВЫВОД ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА ПО ЕГО ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ И МАССЕ (ОБЪЕМУ ИЛИ КОЛИЧЕСТВУ ВЕЩЕСТВА) ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ

В условиях задач рассматриваемого типа указаны масса сжигаемого вещества, его относительная плотность по водороду или по воздуху и данные о продуктах сгорания (масса, объем или количество вещества).

Алгоритм решения задач

1. По относительной плотности вещества вычислить молярную массу вещества (истинную).

2. Рассчитать количество вещества оксида углерода(IV) и атомов углерода:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}; \quad \nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2).$$

3. Вычислить количество вещества воды и атомов водорода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad \nu(\text{H}) = 2\nu(\text{H}_2\text{O}).$$

4. Найти массы углерода и водорода в продуктах горения, а следовательно, в исходном веществе:

$$m(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}).$$

5. Определить сумму масс углерода и водорода.

Если она равна массе вещества, то вещество — углеводород.

Если сумма масс углерода и водорода меньше массы вещества, то в его состав входит третий элемент — кислород. В этом случае надо вычислить его массу и количество вещества.

6. Найти соотношение между количествами вещества атомов углерода, водорода и кислорода при его наличии в веществе.

7. Записать простейшую формулу вещества, вычислить молярную массу и сравнить её с рассчитанной по условию задачи (пункт 1).

Если молярная масса, вычисленная по простейшей формуле, меньше, чем определённая по условию задачи, то для вывода молекулярной формулы вещества надо истинную молярную массу разделить на молярную массу, вычисленную по простейшей формуле. Затем индексы в простейшей формуле увеличить во столько раз, во сколько раз истинная молярная масса больше молярной массы, соответствующей простейшей формуле.



Задача 2. При сжигании 0,57 г органического вещества в избытке кислорода образовалось 1,76 г оксида углерода(IV) и 0,81 г воды. Выведите молекулярную формулу вещества,

если относительная плотность его паров по воздуху равна 3,931.

Дано:

$$m(\text{в-ва}) = 0,57 \text{ г}$$

$$m(\text{CO}_2) = 1,76 \text{ г}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,81 \text{ г}$$

$$D_{\text{возд}}(\text{в-ва}) = 3,931$$

Найти: формулу вещества

Решение

1. Вычисляем молярную массу вещества:

$$M(\text{в-ва}) = 29 D_{\text{возд}}(\text{в-ва});$$

$$M(\text{в-ва}) = 29 \text{ г/моль} \cdot 3,931 = 114 \text{ г/моль}.$$

2. Рассчитываем количество вещества оксида углерода(IV) и атомов углерода:

$$\nu(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)}; \quad \nu(\text{CO}_2) = \frac{1,76 \text{ г}}{44 \text{ г/моль}} = 0,04 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{CO}_2) = 0,04 \text{ моль}.$$

3. Находим количество вещества воды и атомов водорода:

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})}; \quad \nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,81 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 0,045 \text{ моль};$$

$$\nu(\text{H}) = 2\nu(\text{H}_2\text{O}); \quad \nu(\text{H}) = 2 \cdot 0,045 \text{ моль} = 0,09 \text{ моль}.$$

4. Определяем массы углерода и водорода в исходном веществе:

$$m(\text{C}) = \nu(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{C}) = 0,04 \text{ моль} \cdot 12 \text{ г/моль} = 0,48 \text{ г};$$

$$m(\text{H}) = \nu(\text{H}) \cdot M(\text{H}); \quad m(\text{H}) = 0,09 \text{ моль} \cdot 1 \text{ г/моль} = 0,09 \text{ г}.$$

5. Вычисляем сумму масс углерода и водорода:

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = 0,48 \text{ г} + 0,09 \text{ г} = 0,57 \text{ г}.$$

Суммарная масса углерода и водорода соответствует исходной массе вещества, следовательно, в его составе кислород не содержится — это углеводород.

6. Находим соотношение количеств вещества атомов углерода и водорода:

$$\nu(\text{C}) : \nu(\text{H}) = 0,04 : 0,09 = 4 : 9.$$

7. Определяем простейшую формулу вещества и рассчитываем по ней молярную массу.

Простейшая формула вещества C_4H_9 ; $M(\text{C}_4\text{H}_9) = 57 \text{ г/моль}$ (меньше истинной).

8. Определяем молекулярную формулу вещества.

$$\frac{M(\text{C}_x\text{H}_y)}{M(\text{C}_4\text{H}_9)} = \frac{114 \text{ г/моль}}{57 \text{ г/моль}} = 2 \Rightarrow (\text{C}_4\text{H}_9)_2 \Rightarrow \text{C}_8\text{H}_{18} \text{ — это октан}.$$

Ответ: молекулярная формула вещества C_8H_{18} .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

3. При сжигании 4,3 г органического вещества получили 13,2 г оксида углерода(IV) и 6,3 г воды. Найдите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по водороду равна 43.

4. При сжигании 6 г органического вещества образовалось 13,2 г оксида углерода(IV) и 7,2 г воды. Определите молекулярную формулу вещества, если относительная плотность его паров по воздуху равна 2,069.

ВЫВОД ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВАНИИ ОБЩЕЙ ФОРМУЛЫ ГОМОЛОГИЧЕСКОГО РЯДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

На основе общей формулы гомологического ряда можно установить молекулярную формулу вещества. Например, относительная молекулярная масса алкана C_nH_{2n+2} в общем виде равна:

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = 12n + 2n + 2 = 14n + 2.$$

Это выражение и используют в решении задач.



Задача 3. Относительная молекулярная масса алкана равна 86. Определите формулу углеводорода.

Дано:

$$M_r(C_nH_{2n+2}) = 86$$

Найти: C_nH_{2n+2}

Решение

Составим уравнение:

$$14n + 2 = 86.$$

Решая это уравнение, найдём значение n :

$$14n = 84, \text{ отсюда } n = 6.$$

Следовательно, формула алкана C_6H_{14} — это гексан.

Ответ: формула углеводорода C_6H_{14} .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

5. Плотность паров алкана по воздуху равна 4,414. Определите молекулярную формулу алкана и назовите его.
6. Плотность алкана равна 3,214 г/л. Выведите формулу углеводорода, составьте структурные формулы возможных изомеров и назовите их.

Непредельные углеводороды

Непредельные углеводороды — это углеводороды, в молекулах которых имеются кратные связи между атомами углерода.

В молекулах непредельных углеводородов число атомов водорода меньше, чем в молекулах соответствующих алканов, поэтому их называют **ненасыщенными**.

В зависимости от насыщенности молекул атомами водорода непредельные углеводороды делят на этиленовые (**алкены**), диеновые (**алкадиены**), ацетиленовые (**алкины**) и др.

§ 11

АЛКЕНЫ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ АЛКЕНОВ

Алкены (олефины) — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь между атомами углерода $C=C$. Простейший представитель этого класса — этилен $CH_2=CH_2$, поэтому алкены также называют **этиленовыми углеводородами**.

Название «олефины» появилось в XVIII в., когда был получен продукт взаимодействия этилена с хлором — этилдихлорид, представляющий собой жидкое маслянистое вещество. Тогда этилен называли «маслородным газом» (от лат. *gass olefiant*). Впоследствии это название распространили на все алкены.

В молекулах алкенов атомы углерода, образующие двойную связь, находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. В этом случае из четырёх орбиталей атома углерода (в возбуждённом состоянии) подвергаются гибридизации одна $2s$ - и две $2p$ -орбитали. В результате образуются три одинаковые sp^2 -гибридные орбитали, которые располагаются под углом 120° друг к другу и находятся в одной плоскости. Одна оставшаяся негибридной $2p$ -орбиталь ориентирована перпендикулярно этой плоскости (рис. 17, а).

При образовании молекулы этилена sp^2 -гибридные орбитали атомов углерода образуют *одну* σ -связь $C-C$ и *четыре* σ -связи $C-H$ (рис. 17, б). Связи $C-C$ и $C-H$ находятся в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Итак, в молекуле этилена пять σ -связей (рис. 17, в).

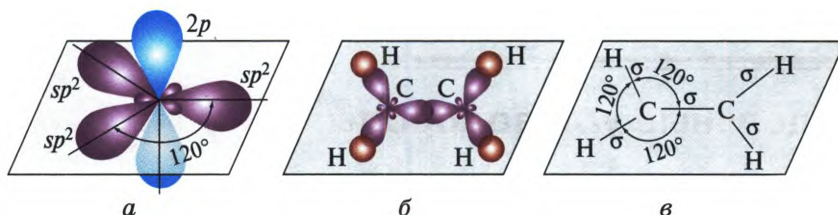


Рис. 17. Образование σ -связей в молекуле этилена: *а* — три sp^2 -гибридные орбитали атома углерода и одна негибридная $2p$ -орбиталь; *б* — образование σ -связей; *в* — схема расположения σ -связей в молекуле этилена

Негибридная $2p$ -орбиталь одного атома углерода перекрывается с $2p$ -орбиталью второго атома углерода. В результате их бокового перекрывания над и под плоскостью σ -связей образуется ещё одна связь. Такую связь, как вам известно, называют **π -связью**, а электроны, которые образуют эту связь, — **π -электронами**. Плоскость π -связи перпендикулярна плоскости σ -связей (рис. 18). Следовательно, двойная связь $C=C$ в молекуле этилена образована одной σ -связью и одной π -связью:



На рис. 19 представлены модели молекулы этилена.

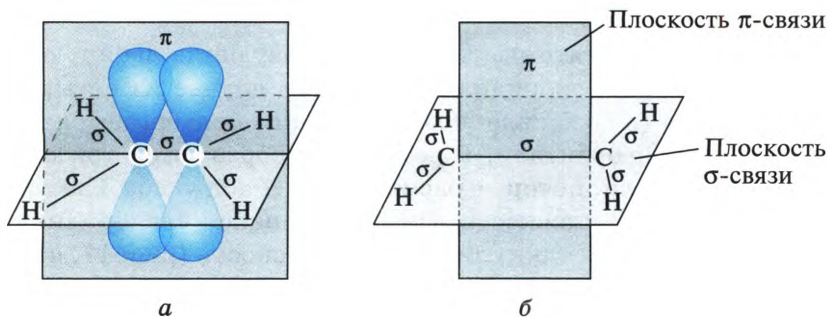


Рис. 18. Образование π -связи в молекуле этилена: *а* — боковое перекрывание негибридных $2p$ -орбиталей; *б* — положение плоскости π -связи

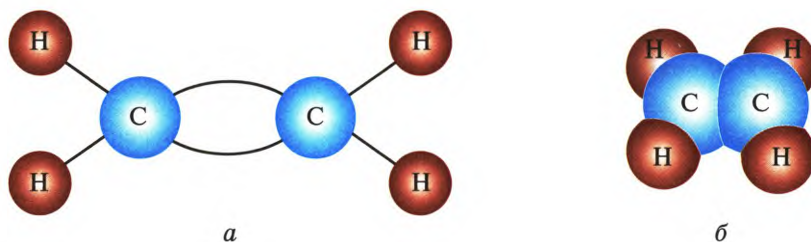


Рис. 19. Модели молекулы этилена: *а* — шаростержневая; *б* — масштабная

В табл. 8 приведены количественные характеристики связей $C-C$ и $C=C$. Из сравнения этих данных видно, что двойная связь $C=C$ короче и прочнее связи $C-C$. Но прочность π -связи, энергия которой составляет 235 кДж/моль (587–352), меньше, чем прочность σ -связи (352 кДж/моль). Это обусловлено двумя причинами: а) боковое перекрывание p -орбиталей (π -связь) *меньше*, чем перекрывание орбиталей по линии связи (σ -связь); б) π -электроны более удалены от ядер связанных атомов и слабее ими удерживаются. Поэтому π -связь легче поляризуется, чем σ -связь.

Таблица 8

Количественные характеристики связей $C-C$ и $C=C$

Связь	Длина связи, нм	Энергия связи, кДж/моль
$C-C$	0,154	352
$C=C$	0,134	587

Кроме этого, расположение π -электронов над и под плоскостью σ -связей обеспечивает бóльшую их доступность для атаки реагента по сравнению с электронами σ -связи. Поэтому алкены химически более активны, чем алканы, и самым реакционно-способным центром в молекуле алкена является π -связь.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД

Первый член гомологического ряда алкенов — этилен. Согласно международной номенклатуре ИЮПАК, названия этиленовых углеводородов образуют от названий соответствующих алканов, изменяя суффикс *-ан* на *-ен* (табл. 9). Наряду со систематической номенклатурой для этиленовых углеводородов используют и тривиальные названия, которые имеют суффикс *-илен*.

Сравнение состава алканов и алкенов

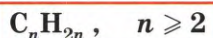
Таблица 9

Алкан		Алкен		
Молекулярная формула	Название	Молекулярная формула	Название	
			по систематической номенклатуре	тривиальное
CH_4	Метан	—	—	—
C_2H_6	Этан	C_2H_4	Этен	Этилен
C_3H_8	Пропан	C_3H_6	Пропен	Пропилен
C_4H_{10}	Бутан	C_4H_8	Бутен	Бутилен
C_5H_{12}	Пентан	C_5H_{10}	Пентен	Амилен

Из сравнения приведённых молекулярных формул алканов и алкенов следует:

♦ в гомологическом ряду алкенов один член отличается от другого (как и в ряду алканов) на гомологическую разность — группу CH_2 ;

♦ каждый этиленовый углеводород отличается от соответствующего предельного на два атома водорода. Следовательно, общая формула этиленовых углеводородов

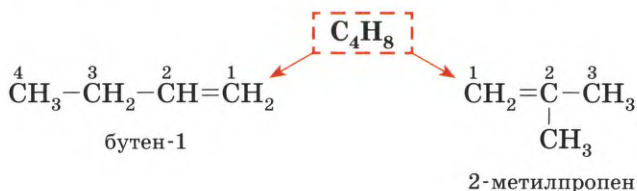


Итак, **алкены** — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь между атомами углерода и состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n} .

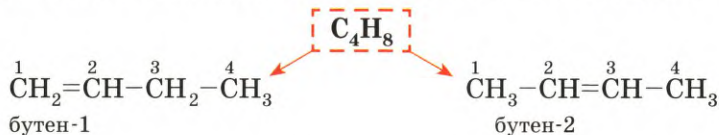
ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА

Для алкенов, как и для предельных углеводородов, характерна *структурная изомерия*. Однако число изомеров у алкенов значительно больше, чем у алканов. Это связано с тем, что для алкенов кроме изомерии углеродного скелета характерны и другие виды структурной изомерии:

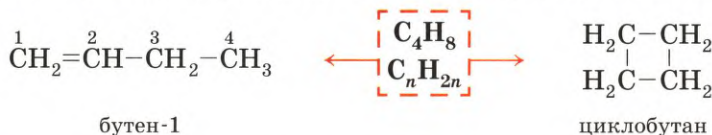
♦ изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8):



♦ изомерия положения двойной связи в молекуле (начиная с C_4H_8):



♦ межклассовая изомерия (начиная с C_3H_6 ; межклассовые изомеры имеют одинаковую молекулярную формулу, но отличаются химическим строением, поэтому относятся к различным классам органических соединений):

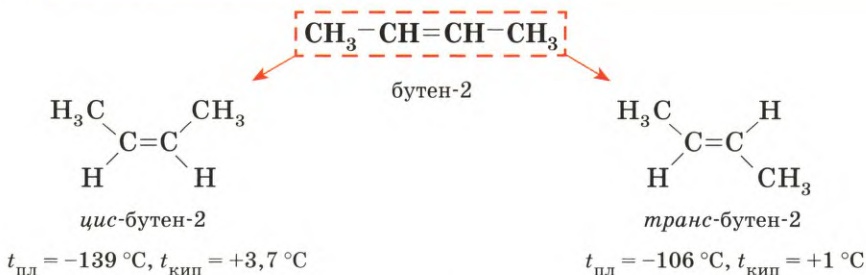


Следовательно, структурная изомерия включает следующие разновидности: изомерию углеродного скелета, изомерию положения двойной связи и межклассовую изомерию.

♦ Кроме структурной, для алкенов характерен один из видов пространственной изомерии — **геометрическая**, или **цис-транс-изомерия**, которая обусловлена различным положением заместителей относительно двойной связи. Если заместители расположены по одну сторону двойной связи, это *цис*-изомер, если по разные стороны — *транс*-изомер.



Цис-транс-изомерия характерна для алкенов (начиная с C_4H_8), в молекулах которых каждый атом углерода при связи $C=C$ имеет два различных заместителя:



Алкены, в молекулах которых хотя бы один из атомов углерода при связи $C=C$ имеет *два одинаковых заместителя*, не имеют *цис-транс*-изомеров. Например, углеводород $(CH_3)_2C=CHCH_3$ не имеет геометрических изомеров.

Появление у алкенов, в отличие от алканов, геометрической изомерии связано с невозможностью свободного вращения групп атомов вокруг двой-

ной связи C=C. *Цис*- и *транс*-изомеры в отличие от конформеров алканов устойчивы и представляют собой разные вещества, которые отличаются друг от друга свойствами.

Алгоритм составления названия алкена

1. В качестве главной выбрать самую длинную углеводородную цепь, которая содержит *двойную связь* и с которой связано наибольшее число заместителей (радикалов).

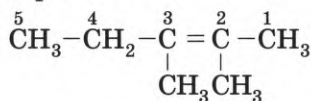
2. Пронумеровать атомы углерода в цепи, начиная с того конца, к которому ближе находится двойная связь. Если она в центре цепи, то нумерацию начинают с того конца, к которому ближе радикал (заместитель).

3. Цифрами указать номера атомов углерода, с которыми связаны радикалы, затем назвать радикалы в *алфавитном порядке*.

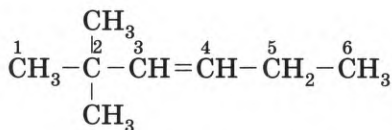
4. Назвать главную цепь.

5. Цифрой после названия алкена указать меньший номер атома углерода, образующего двойную связь.

Например:

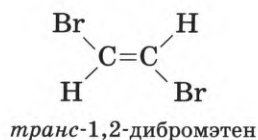
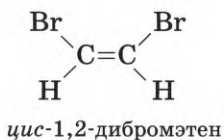
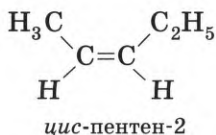


2,3-диметилпентен-2

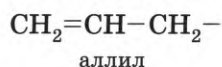
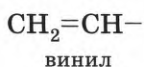


2,2-диметилгексен-3

Названия геометрических изомеров имеют приставки *цис*- или *транс*-.
Например:



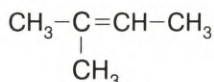
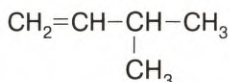
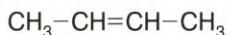
Алкены, подобно алканам, образуют радикалы (непредельные) общей формулы $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}$, простейшие из которых имеют тривиальные названия:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите признаки, отличающие алкены от алканов. Какой из них главный?
2. Определите валентности и степени окисления всех атомов в молекуле пропилена. Укажите число σ -связей в его молекуле и тип гибридизации орбиталей каждого атома углерода.

3. Выпишите формулы: а) гомологов; б) изомеров.



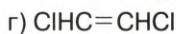
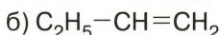
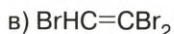
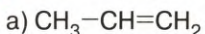
Назовите все вещества.

4. Для вещества, имеющего строение $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$, составьте структурные

формулы: а) гомолога; б) изомера, отличающегося строением углеродной цепи; в) изомера, отличающегося положением двойной связи. Назовите все вещества.

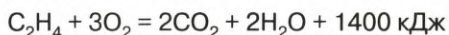
5. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов, относительная молекулярная масса которых равна относительной молекулярной массе гидроксида калия. Назовите все вещества.

- Т** 6. Цис-транс-изомеры имеются у веществ



Напишите структурные формулы этих изомеров.

7. Определите молекулярную формулу алкена, молярная масса которого равна 84 г/моль. Составьте структурную формулу вещества, зная, что двойная связь расположена посередине, назовите его.
8. При сгорании 8,4 г углеводорода получили 26,4 г оксида углерода(IV). Плотность сгоревшего вещества равна 1,87 г/л (н.у.). Определите молекулярную формулу вещества.
9. По термохимическому уравнению



рассчитайте количество теплоты, выделяющейся при сгорании:

- а) 5,6 л (н.у.) этилена; б) 0,2 моль этилена; в) $1,2 \cdot 10^{24}$ молекул этилена.

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКЕНОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

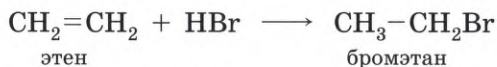
По своим физическим свойствам алкены сходны с алканами, так как их молекулы тоже практически неполярны. Как и в гомологическом ряду алканов, первые представители алкенов — C_2H_4 – C_4H_8 — при обычных условиях газы, вещества состава C_5H_{10} – $C_{16}H_{32}$ — бесцветные жидкости, алкены с бóльшим числом атомов углерода — твёрдые вещества. Как и алканы, алкены нерастворимы в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Алкены неразветвлённого строения, как и алканы, кипят при более высокой температуре, чем их изомеры с разветвлённым углеродным скелетом.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

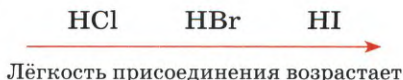
В отличие от алканов, для алкенов наиболее характерны **реакции присоединения**, многие из которых протекают по ионному механизму. Они сопровождаются разрывом π -связей и образованием новых σ -связей.

Реакции присоединения

Гидрогалогенирование. Реакция гидрогалогенирования — это присоединение галогеноводородов, сопровождающееся образованием галогеналканов:

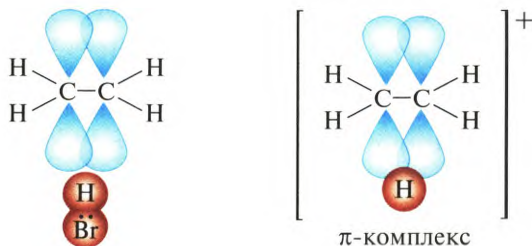
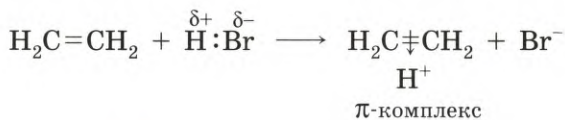


Способность галогеноводородов к присоединению определяется значением энергии связи $H-Г$:

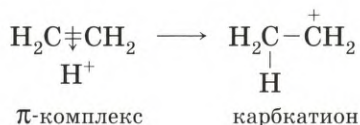


На примере взаимодействия бромоводорода с этиленом рассмотрим **механизм реакции присоединения**.

На первой стадии полярная молекула $H\overset{\delta+}{Br}^{\delta-}$ приближается к двойной связи этилена положительным концом своего диполя. π -Электроны углеводорода притягивают положительно заряженный атом водорода и отталкивают отрицательно заряженный атом брома. В результате общая электронная пара полностью переходит к атому брома, а катион водорода взаимодействует с π -электронами этилена, образуя неустойчивую промежуточную частицу — π -комплекс:

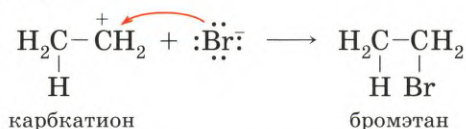


На второй стадии катион водорода притягивает пару электронов π-связи и образует за счёт неё σ-связь с одним из ненасыщенных атомов углерода, а соседний атом углерода, лишившись электрона, приобретает положительный заряд. Таким образом происходит *гетеролитический разрыв π-связи* и образование карбкатиона:



Ионы, в которых положительный заряд находится на атоме углерода, называют **карбкатионами**.

На завершающей **третьей стадии** карбкатион (химически он очень активен) быстро реагирует с анионом брома, образуя вторую σ-связь за счёт электронной пары брома:



Следовательно, реакция присоединения галогеноводородов к алкенам протекает по **ионному механизму**.

Ионные реакции подразделяют на **нуклеофильные** и **электрофильные**. Это зависит от природы реагента. Различают два типа реагентов: нуклеофильные (**нуклеофилы**) и электрофильные (**электрофилы**).

Нуклеофил («любитель положительного заряда») — частица, имеющая неподелённую электронную пару, которую она может предоставить на образование связи. Нуклеофильными свойствами обладают анионы (Cl^- , Br^- , OH^- , CN^- и др.), а также молекулы, содержащие атом с неподелённой электронной парой (H_2O , NH_3 , R-OH) или кратные связи.

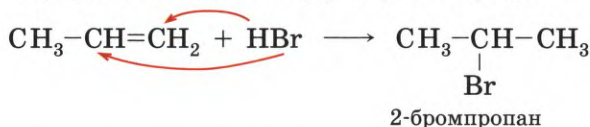
Электрофил («любитель электронов») — частица, имеющая вакантную (свободную) валентную орбиталь, которая может быть использована для образования связи. Электрофилы — это чаще всего катионы, например H^+ , NO_2^+ , Cl^+ , а также некоторые молекулы: BF_3 , $AlCl_3$ и др.

В реакции бромоводорода с этиленом принимает участие электрофильная частица — катион водорода H^+ , поэтому данная реакция является реакцией **электрофильного присоединения**. Для обозначения таких реакций используют символ A_E (от англ. *addition electrophilic*).

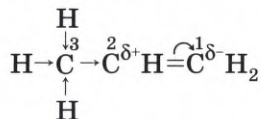
По такому же механизму присоединяются к двойной связи и многие другие вещества.

Пропен и последующие углеводороды ряда этилена реагируют с галогеноводородами согласно **правилу Марковникова**.

Атом водорода присоединяется к более гидрированному, а атом галогена — к менее гидрированному атому углерода при двойной связи:



Для объяснения правила Марковникова рассмотрим распределение электронной плотности в пропене, молекула которого содержит атомы углерода в состоянии sp^3 - и sp^2 -гибридизации. Тип гибридизации влияет на электроотрицательность атома углерода. Электроотрицательность sp^2 -гибридизованного атома углерода (2,69) выше, чем sp^3 -гибридизованного (2,50), поэтому электронная плотность связи C—C смещается (+I-эффект) от атома углерода метильной группы (C_{sp^3}) к атому углерода при двойной связи (C_{sp^2}). Вследствие этого электроны π -связи как более подвижные сдвигаются к крайнему, более гидрированному атому углерода. Смещение π -электронов принято обозначать изогнутой стрелкой:



В результате такого сдвига первый атом углерода приобретает частичный отрицательный заряд, а второй — частичный положительный, поэтому в молекуле пропена, в отличие от этена, двойная связь — ковалентная полярная.

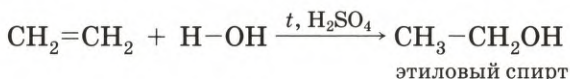
Такое распределение зарядов благоприятствует присоединению атома водорода к тому атому углерода, который имеет частичный отрицательный заряд, а атома галогена — к тому, на котором частичный положительный заряд.



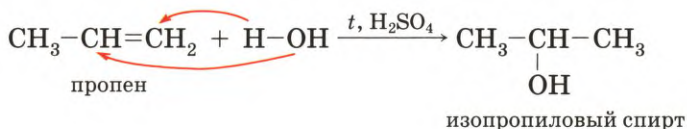
Владимир Васильевич Марковников
(1837—1904)

Русский химик-органик. Профессор Казанского, а затем Московского университетов, ученик А.М. Бутлерова. Работал в областях теоретической органической химии, органического синтеза и нефтехимии. Сформулировал правила о направлении реакций отщепления, замещения, присоединения по двойной связи в зависимости от химического строения. Исследовал состав нефти, заложив основы нефтехимии как самостоятельной науки. Открыл в бакинской нефти новый класс органических веществ — нафтенy (циклопарафины). Впервые изучил превращение нафтенy в ароматические углеводороды.

Гидратация. Реакция гидратации — это присоединение воды. Она протекает при нагревании в присутствии серной или фосфорной кислот, при этом образуются спирты:

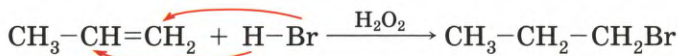


Присоединение воды к несимметричным алкенам также идёт по правилу Марковникова:



В некоторых случаях возможны отклонения от правила Марковникова.

1. Присоединение бромоводорода к несимметричным алкенам в присутствии пероксидов (H_2O_2) идёт против правила Марковникова:

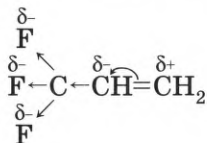


Изменение направления реакции присоединения в присутствии пероксидов называют **пероксидным эффектом**. Он объясняется различием механизмов реакций: присоединение по правилу Марковникова происходит по ионному механизму, а присоединение против правила Марковникова — по свободнорадикальному.

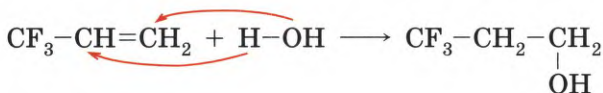
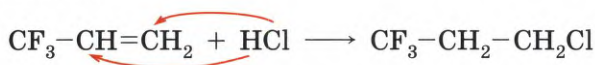


В эту реакцию вступает лишь бромоводород; для хлороводорода и иодоводорода пероксидный эффект не обнаружен.

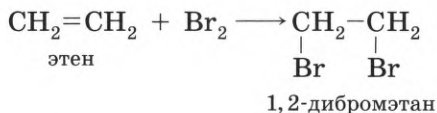
2. Правило Марковникова не выполняется для производных алкенов, в молекулах которых имеются электроотрицательные атомы, проявляющие отрицательный индуктивный эффект ($-I$ -эффект). Например, в молекуле трифторпропена электронная плотность в группе CF_3 смещена к атомам фтора. Для компенсации возникшего положительного заряда атом углерода CF_3 -группы оттягивает на себя электроны и вызывает поляризацию двойной связи в указанном на схеме направлении:



В этом случае частичный отрицательный заряд получает тот атом углерода, при котором меньше атомов водорода, поэтому реакция идёт против правила Марковникова:



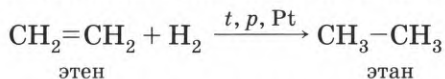
Галогенирование. Реакция галогенирования — это присоединение галогенов к алкенам с образованием дигалогенопроизводных (дигалогеналканов). Например, если этилен при обычных условиях пропускать через бромную воду, то её окраска быстро исчезает, так как бром вступает в реакцию, образуя бесцветную тяжёлую жидкость 1,2-дибромэтан:



Таким образом можно выделить алкены из их смесей с предельными углеводородами, которые не реагируют с бромной водой.

Обесцвечивание раствора брома — **качественная реакция на π -связь** между атомами углерода в органическом соединении.

Гидрирование. Реакция гидрирования — это присоединение водорода к алкенам. В результате этой реакции происходит насыщение атомов углерода водородом до предела — образуются предельные углеводороды. Реакция гидрирования протекает при *умеренном нагревании*, повышенном давлении и в присутствии металлических катализаторов (Pt, Pd или Ni):



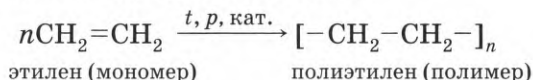
Реакция полимеризации. К реакциям присоединения можно отнести и полимеризацию алкенов.

Полимеризация — процесс последовательного соединения одинаковых молекул исходного вещества (**мономера**) друг с другом, протекающий за счёт разрыва π -связей и не сопровождающийся выделением побочного продукта.

При этом образуются макромолекулы полимера, состоящие из большого числа повторяющихся **элементарных (структурных) звеньев**.

Полимер имеет тот же количественный и качественный состав, что и исходный алкен, но в отличие от алкена является предельным соединением.

Полимеризация может быть вызвана нагреванием, высоким давлением, облучением, действием катализаторов и другими факторами. Упрощённо эту реакцию записывают в виде краткой схемы:

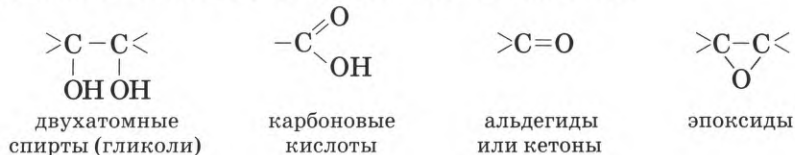


В левой части схемы n — коэффициент, который показывает, сколько молекул этилена вступило в реакцию, а в правой части n — индекс, показывающий, сколько звеньев $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ содержится в молекуле полиэтилена (n может принимать значения до нескольких тысяч). Это число называют **степенью полимеризации**.

Процесс полимеризации алкенов открыт А.М. Бутлеровым.

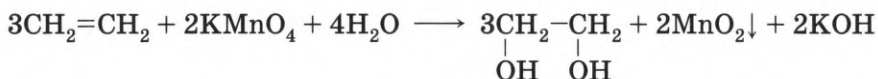
Реакции окисления

Окисление алкенов, в отличие от окисления алканов, протекает легко и в зависимости от окислителя и условий реакции сопровождается разрывом либо только π -связи, либо π - и σ -связей одновременно. В зависимости от строения исходного алкена возможными продуктами (если это не реакция горения) являются кислородсодержащие соединения:



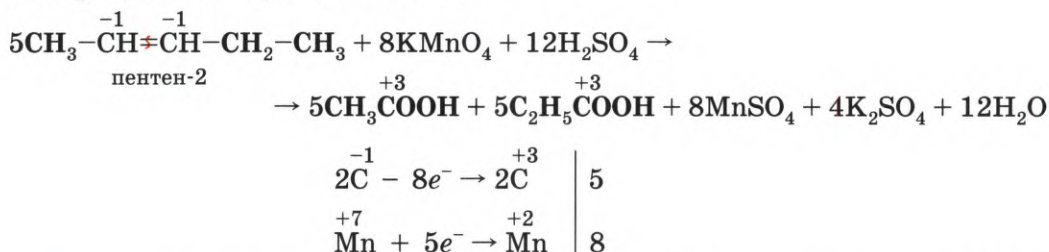
Окисление перманганатом калия. При пропускании этилена через нейтральный или слабощелочной раствор перманганата калия KMnO_4^* в молекуле этилена разрывается **только π -связь**, и каждый атом углерода присоединяет по одной гидроксильной группе. Продуктом реакции является двухатомный спирт *этиленгликоль*. Розовый раствор перманганата калия при этом быстро обесцвечивается, и появляется бурый осадок оксида марганца(IV). Данная реакция, как и обесцвечивание бромной воды, является **качественной реакцией на π -связь между атомами углерода**.

Эта реакция была открыта в 1888 г. и названа по имени открывшего её русского химика **реакцией Вагнера**. Приведём уравнение этой реакции:

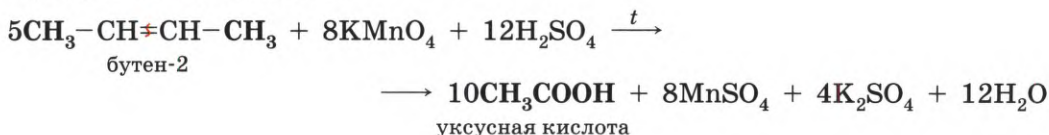


При окислении алкенов кипящим концентрированным раствором перманганата калия в кислотной среде (**жёсткое окисление**) происходит разрыв **π - и σ -связей** (т.е. разрушение двойной связи) с образованием в зависимости от строения молекулы: а) карбоновых кислот; б) кетонов и кислот; в) только кетонов; г) кислот и оксида углерода(IV):

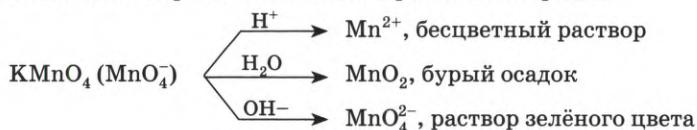
а) ♦ при несимметричном расположении двойной связи в молекуле алкена образуются *две* разные кислоты:



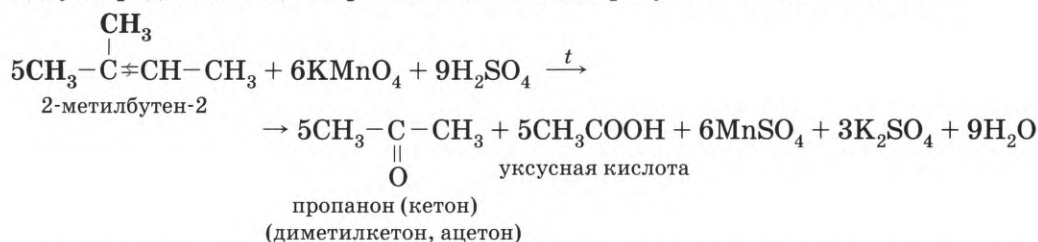
♦ при симметричном расположении двойной связи в молекуле алкена образуется *одна* кислота:



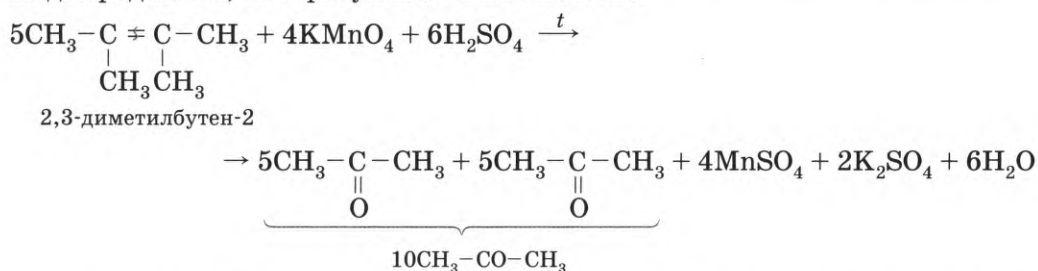
* Восстановление перманганат-ионов в различных средах:



б) если в молекуле алкена один атом углерода при двойной связи соединён с двумя радикалами, то при его окислении образуются кетон и кислота:

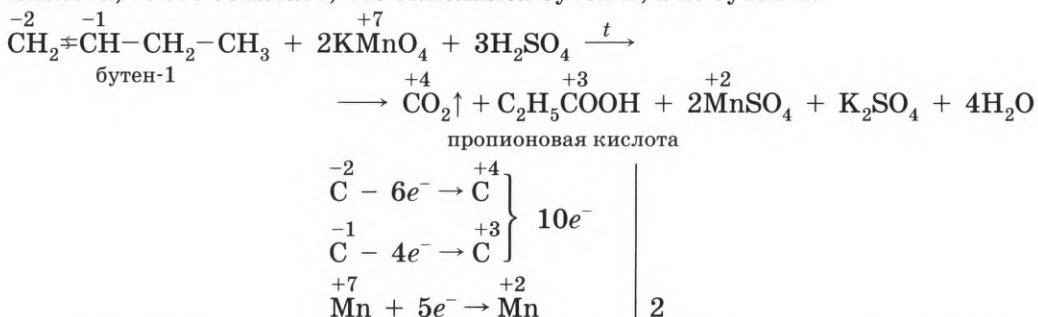


в) если в молекуле алкена оба атома углерода при двойной связи имеют по два радикала, то образуются только кетоны:



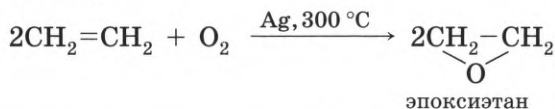
г) первичный атом углерода, образующий двойную связь (в том числе в молекуле *этилена*), окисляется до оксида углерода(IV).

Эту реакцию применяют для определения *положения двойной связи* в молекуле исходного алкена по продуктам окисления. Например, если при окислении некоторого алкена получены оксид углерода(IV) и пропионовая кислота, то это означает, что окислялся *бутен-1*, а не *бутен-2*:



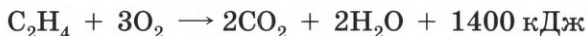
Каталитическое окисление. В зависимости от применяемого катализатора в результате окисления этилена кислородом воздуха получают различные продукты. При использовании в качестве катализатора влажной смеси двух солей — хлоридов палладия и меди(II) — получают уксусный альдегид (с. 203). В присутствии мелкодисперсного серебра этилен окисляет-

ся кислородом воздуха, образуя эпоксиэтан (органическое вещество, относится к классу оксидов):

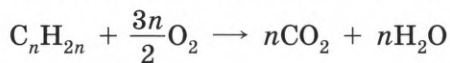


Эпоксизтан — весьма реакционно-способное соединение, поэтому его широко используют в промышленности для получения синтетических волокон и каучуков, пластмасс, растворителей, моющих средств, этиленгликоля, эпоксидных смол и других веществ.

Горение. На воздухе алкены, как и другие углеводороды, горят. Этилен горит светящимся пламенем с выделением большого количества теплоты.

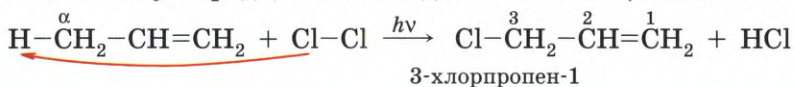


В смеси с кислородом или воздухом этилен образует *взрывоопасную смесь*. Горение алкенов выражают уравнением в общем виде:



Реакции замещения

В газовой фазе при освещении или нагревании алкены могут вступать и в реакции замещения с хлором или бромом. Наиболее легко замещается водород у первого атома углерода, считая от двойной связи (в α -положении):



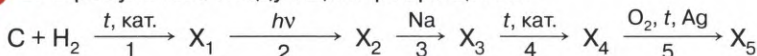
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Бутен-1 реагирует с каждым веществом ряда

- a) Br₂, N₂, O₂
б) H₂O, Br₂, KMnO₄ (H₂SO₄, t)
в) HCl, H₂, CO₂
г) Cl₂, N₂, KMnO₄ (H₂O)

Напишите уравнения реакций бутена-1 с веществами этого ряда, укажите условия их протекания.

Т 2. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт X_5

- а) эпоксиэтан б) этан в) этиловый спирт г) оксид углерода(IV)

Используя структурные формулы органических веществ, напишите уравнения этих реакций, назовите вещества X_1 — X_5 . Для реакции 5 составьте схему электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель, процессы окисления и восстановления.

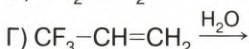
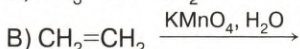
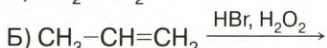
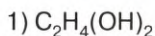
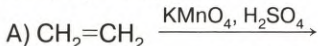
3. Напишите уравнения реакций:

- а) присоединения хлороводорода к бутену-1, бутену-2;
- б) гидратации 3,4-диметилпентена-1;
- в) присоединения хлороводорода и воды к 3,3,3-трифторпропену;
- г) окисления бутена-2 водным раствором перманганата калия.

Т 4. Установите соответствие.

Схема реакции

Формула продукта



Т 5. По радикальному механизму протекают реакции

- а) пропена с бромной водой
 - б) пропена с хлором при освещении
 - в) пропена с бромоводородом
 - г) пропена с хлором в водном растворе
 - д) этана с кислородом
 - е) метана с хлором
6. При сгорании углеводорода количеством вещества 0,1 моль образовалось 0,3 моль оксида углерода(IV). Плотность углеводорода равна 1,88 г/л (н.у.). Выведите молекулярную формулу данного углеводорода и назовите его.
7. Смесь этана и этилена объёмом 4 л (н.у.) пропустили при обычных условиях через бромную воду. Образовалось 3,76 г продукта. Рассчитайте массовую долю (%) этана в исходной смеси.
8. Для гидрирования 5 г алкена необходимо 2 л водорода (н.у.). Установите алкен, если известно, что он имеет *цис*- и *транс*-изомеры.

*

9. Проект. Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «Автор правила Марковникова».

§ 13

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЭТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В отличие от предельных углеводородов алкены в природе встречаются редко, что обусловлено их высокой химической активностью. Исходными веществами для получения алкенов служат предельные углеводороды и некоторые их производные. Разработано много способов получения алкенов.

В промышленности алкены получают:

- ♦ термическим крекингом алканов (см. с. 62);
- ♦ дегидрированием алканов (см. с. 62).

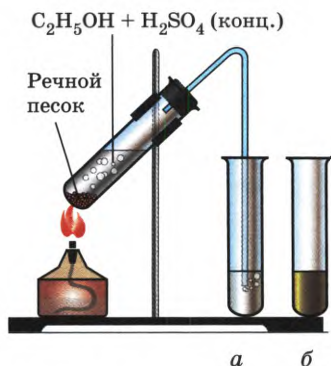
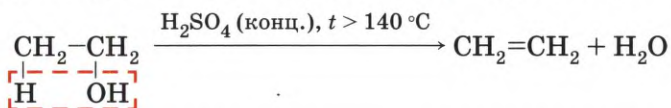


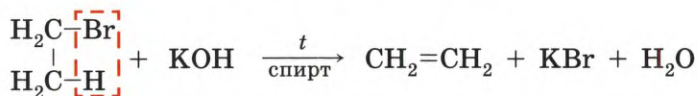
Рис. 20. Получение этилена: а — получение этилена и его взаимодействие с бромной водой; б — пробирка с бромной водой до опыта (для сравнения)

В лабораторных условиях алкены получают с помощью **реакций элиминирования (отщепления)**. В этих реакциях от двух соседних атомов углерода отщепляются атомы или группы атомов, а между атомами углерода образуется π -связь. При элиминировании атомы углерода переходят из sp^3 - в sp^2 -гибридное состояние.

♦ **Дегидратация спиртов.** Отщепление воды происходит при нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой (водоотнимающее средство) до температуры выше 140°C (рис. 20):

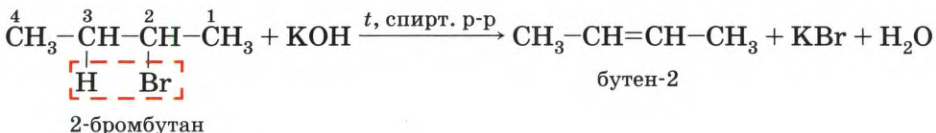
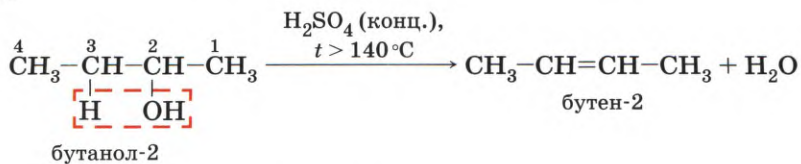


♦ **Дегидрогалогенирование моногалогенопроизводных.** Отщепление галогеноводорода происходит при нагревании галогеналканов со *спиртовым* раствором щёлочи:



Направление реакций элиминирования определяется **правилом Зайцева**.

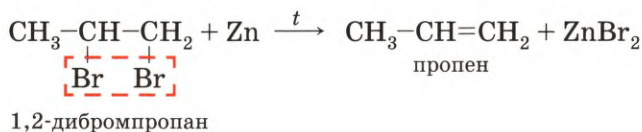
В реакциях дегидратации и дегидрогалогенирования атом водорода отщепляется преимущественно от наименее гидрированного атома углерода:



Эта закономерность открыта в 1875 г. русским химиком А.М. Зайцевым.

♦ **Дегалогенирование.** При нагревании дигалогенопроизводных, в молекулах которых атомы галогена связаны с соседними атомами углерода,

с активными металлами (цинк или магний) отщепляются два атома галогена:



Алкены не используют в качестве топлива, вследствие высокой химической активности их выгоднее применять как исходное сырьё для промышленного органического синтеза. Особенно широко для получения органических веществ применяют этилен (рис. 21). Значительное количество этилена расходуется на получение полиэтилена. Полиэтилен лёгок, пластичен, устойчив к действию кислот и щелочей. Из него изготавливают трубы, посуду, используют как изоляционный материал, для упаковки

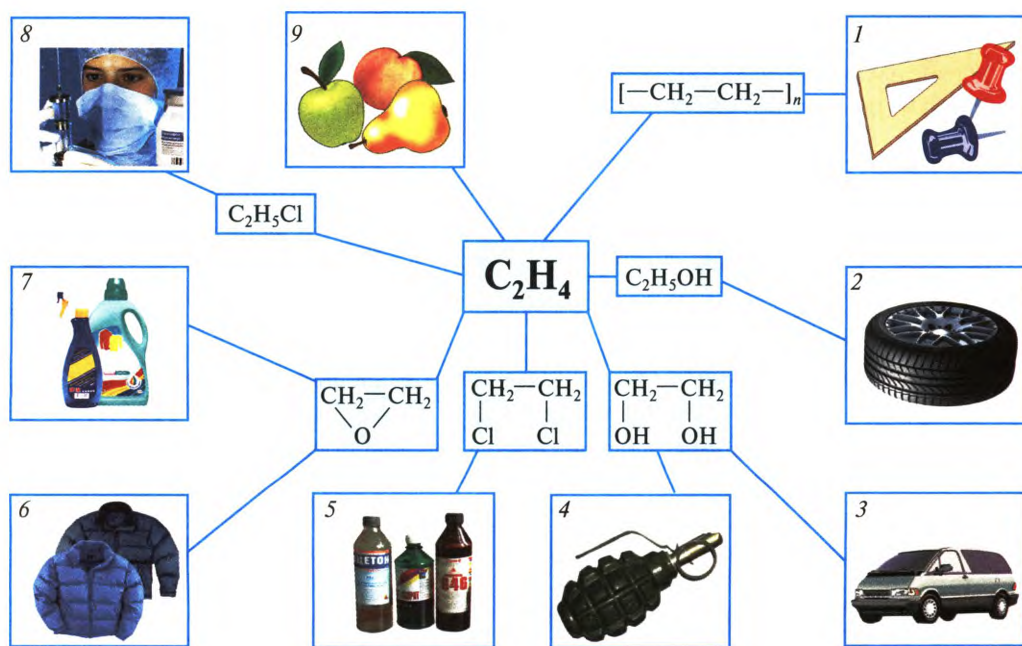


Рис. 21. Применение этилена и его производных
для получения: 1 — пластмасс; 2 — синтетического каучука; 3 — антифризов; 4 — взрывчатых веществ; 5 — растворителей; 6 — синтетических волокон; 7 — моющих средств; 8 — анестезирующих средств;
в качестве: 9 — средства для ускорения созревания овощей и фруктов

продуктов, одежды, покрытия теплиц (полиэтиленовая плёнка пропускает свыше 90% ультрафиолетового излучения), при строительстве оросительных каналов и водоёмов в качестве облицовочного материала и т.д. В России ежегодно производится более двух миллионов тонн полиэтилена.

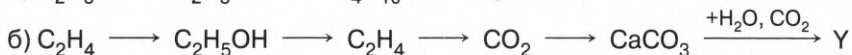
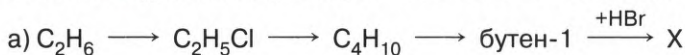
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Дан перечень характеристик вещества:

а) газ; б) хорошо растворимо в воде; в) при взаимодействии с хлором образует хлорэтен; г) получают дегидратацией этанола в присутствии концентрированной серной кислоты; д) вступает в реакции полимеризации и изомеризации; е) ускоряет созревание плодов.

Выберите характеристики этилена.

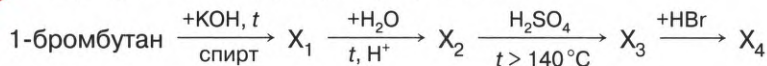
2. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите вещества X и Y.

Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

Т 3. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт X₄

а) 1-бромбутан в) 2-бромбутан

б) бутен-2 г) изобутан

Используя структурные формулы органических веществ, напишите уравнения этих реакций, назовите вещества X₁—X₄.

4. Приведите примеры практического использования полиэтилена и полипропилена. Какие свойства полимеров обуславливают их широкое применение?

5. При дегидрировании 134,4 л этана (н.у.) выход этилена составил 85%. Вычислите объём растворителя 1,2-дихлорэтана ($\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$), который можно получить из этого этилена.

6. Хлорэтан используют для местной анестезии при хирургических операциях. Вычислите объёмы этилена и хлороводорода, которые требуются для получения 5,6 л хлорэтана, если выход продукта составляет 90%.

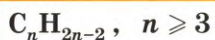
7. Этилен впервые был получен И.Ф. Беккером (1860) при нагревании смеси серной кислоты и винного (этилового) спирта. Найдите объём (н.у.) этилена, который можно получить из 400 см³ раствора ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$) с массовой долей этилового спирта 95%.

8. **Проект.** Составьте наглядную схему «Применение пропена», в которой укажите области применения вещества и уравнения реакций, лежащих в основе каждого способа его применения.

§ 14

АЛКАДИЕНЫ

Известны углеводороды не только с одной, но и с *двумя* двойными связями. Поскольку появление в молекуле углеводорода одной двойной связи вызывает уменьшение числа атомов водорода на два (C_nH_{2n} — алкены), то при образовании второй двойной связи произойдёт потеря ещё двух атомов водорода. Следовательно, общая формула алкадиенов:



Алкадиены (диеновые углеводороды) — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеются две двойные связи и состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n-2} .

НОМЕНКЛАТУРА, КЛАССИФИКАЦИЯ И ИЗОМЕРИЯ

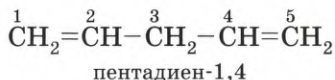
По *систематической номенклатуре* диеновые углеводороды называют так же, как и алканы, но только вместо суффикса **-ан** употребляют **-диен**. Например:



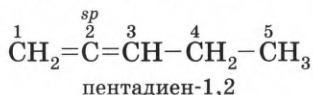
Главную цепь выбирают так, чтобы в неё входили обе двойные связи. При нумерации атомы углерода, образующие двойные связи, должны получить наименьшие номера.

В зависимости от взаимного расположения двойных связей в молекуле различают алкадиены:

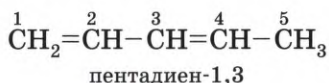
♦ с *изолированными* связями (двойные связи разделены двумя или более одинарными связями)



♦ с *кумулярованными* связями (две двойные связи располагаются рядом)



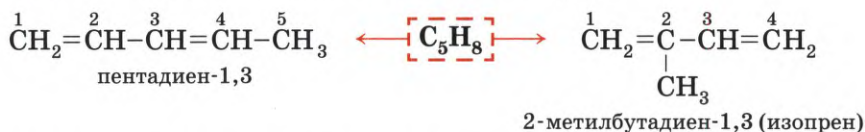
♦ с сопряжёнными связями (две двойные связи разделены одной одинарной связью)



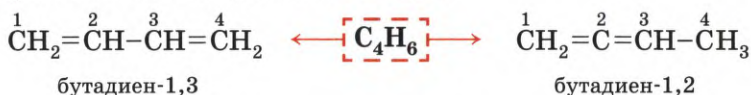
Для диенов характерны те же виды изомерии, что и для алкенов.

Структурная изомерия

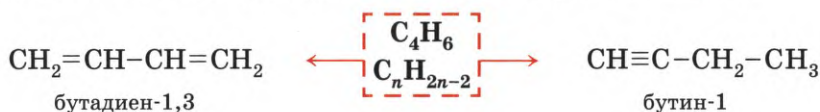
♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



♦ Изомерия положения двойных связей:

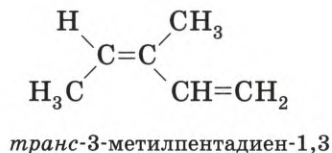
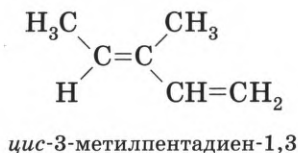


♦ Межклассовая изомерия (алкадиены изомерны алкинам):



Пространственная изомерия

♦ Цис-транс-изомерия:



Наибольшее практическое значение имеют алкадиены с сопряжёнными связями.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БУТАДИЕНА-1,3

В молекуле бутадиена-1,3 все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. При перекрывании гибридные орбитали образуют σ -связи. Негибридные p -орбитали каждого атома углерода перпендикулярны плоскости, в которой расположены σ -связи, и параллельны друг другу, что создаёт условия для их взаимного перекрывания. Перекрываются не только орбитали первого (C_1) и второго (C_2), третьего (C_3) и четвёртого (C_4) атомов углерода, но и частично орбитали второго (C_2) и третьего (C_3) ато-

мов. При перекрывании четырёх p -орбиталей в молекуле бутадиена образуются не *отдельные* π -связи, а единое *общее* π -электронное облако (рис. 22).

Образование в молекуле единого электронного облака в результате перекрывания негибридных p -орбиталей называют **сопряжением***

Особенность сопряжённой электронной системы заключается в том, что в химических реакциях она ведёт себя как *единое целое*.

Сопряжение связей изображают пунктиром:

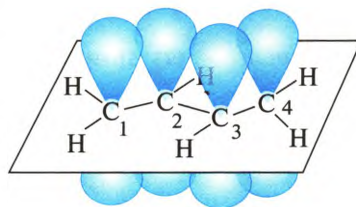
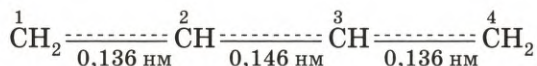
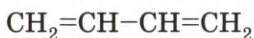


Рис. 22. Схема образования общего π -электронного облака в молекуле бутадиена-1,3

В результате сопряжения связи $\text{C}_1\text{--C}_2$ и $\text{C}_3\text{--C}_4$ *удлиняются* по сравнению с обычной двойной связью в этилене (0,134 нм), а центральная связь $\text{C}_2\text{--C}_3$ *укорачивается* по сравнению с одинарной связью в этане (0,154 нм). Поэтому три связи, соединяющие атомы углерода, нельзя отнести ни к истинно одинарным, ни к истинно кратным. Но обычно при написании формулы бутадиена-1,3 сопряжение связей принято не показывать:



Особенность строения алкадиенов с сопряжёнными связями определяет их реакционную способность.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ

Важное промышленное значение имеют *дивинил* и *изопрен* (табл. 10). Они служат сырьём для получения синтетического каучука.

Таблица 10

Сравнение дивинила и изопрена

Формула	Название		Физические свойства
	международное	тривиальное	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бутадиен-1,3	Дивинил	Газ, $t_{\text{кип}} = -4,5^\circ\text{C}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-Метил- бутадиен-1,3	Изопрен	Жидкость, $t_{\text{кип}} = 34^\circ\text{C}$

В настоящее время бутадиен-1,3 и изопрен получают каталитическим дегидрированием алканов, которые содержатся в нефтяных газах и образуются при крекинге — переработке нефти.

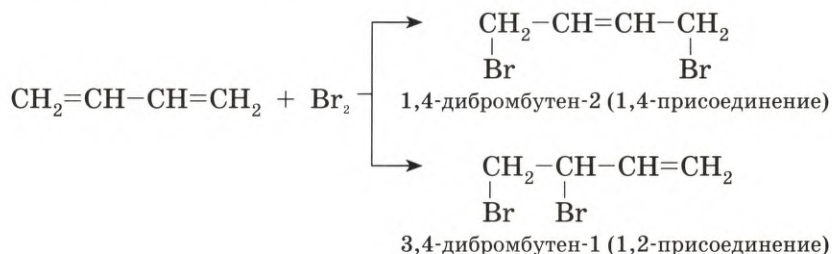
* *Сопряжённый* — взаимно связанный.

Особенность сопряжённых диенов состоит в том, что на первой ступени присоединение может протекать в двух направлениях:

♦ в концевые положения (**1,4-присоединение**) с образованием новой двойной связи в центре молекулы (между вторым и третьим атомами углерода), в этом случае две двойные связи реагируют как единое целое;

♦ к одной из двойных связей (**1,2-присоединение**), в этом случае алкадиен ведёт себя подобно алкену.

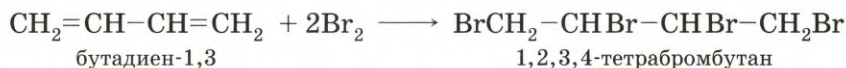
Например, диены обесцвечивают бромную воду:



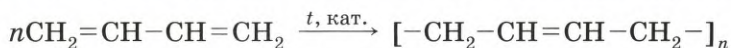
Соотношение продуктов зависит от природы реагента и условий проведения реакции. При низкой температуре основным является продукт 1,2-присоединения. При небольшом нагревании преимущественно идёт 1,4-присоединение.

Аналогичным образом для сопряжённых диенов протекают и другие реакции присоединения: гидрирование, гидрогалогенирование.

При избытке галогена молекула диена способна присоединить две молекулы реагента, образуя тетрагалогенопроизводное:

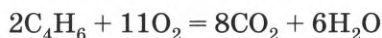


Полимеризация диеновых углеводородов приводит к образованию полимеров, обладающих высокой эластичностью и напоминающих природный каучук. Получение синтетических каучуков — основная область применения бутадиена и изопрена. Так, при полимеризации бутадиена-1,3, которая протекает как 1,4-присоединение, получают бутадиеновый каучук:

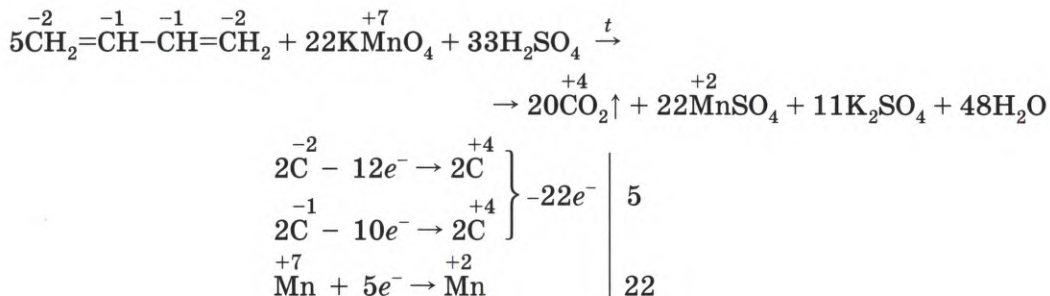


Реакции окисления. Для алкадиенов характерны реакции:

♦ горения:



♦ окисления перманганатом калия в кислотной среде:

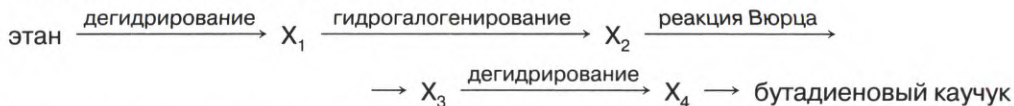


ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Структурная формула алкадиена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$. Назовите его, укажите тип гибридизации каждого атома углерода и составьте электронную формулу.
- Напишите структурные формулы возможных изомеров, включая геометрические, алкадиена C_6H_{10} . Назовите все вещества. Укажите тип гибридизации каждого атома углерода.
- Для сопряжённого диена напишите уравнения реакций:
 - гидрирования;
 - гидрогалогенирования;
 - горения.
 Учтите, что в реакции присоединения вступают реагенты количеством вещества 1 моль. Назовите продукты реакций.

- Т** 4. Возможно протекание реакций
- дегидрирования бутана
 - гидробромирования бутадиена-1,3
 - изомеризации пропана
 - полимеризации бутана
 - гидрирования 2-метилбутадиена-1,3
- Составьте уравнения протекающих реакций.

- Составьте уравнения следующих превращений, укажите условия протекания реакций, назовите вещества X_1-X_4 :



- Вычислите объём этилового спирта ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$), необходимого для получения 162 г бутадиена-1,3, если выход продукта реакции равен 75%.
- При пропускании пентадиена-1,3 через раствор массой 89,6 г с массовой долей брома 2,5% получена смесь ди- и тетрабромпроизводных в молярном соотношении 2 : 3. Определите массу пентадиена-1,3, вступившего в реакцию.
- При сгорании 17 г алкадиена образовался углекислый газ, при пропускании которого через избыток раствора гидроксида кальция получено 125 г осадка. Определите молекулярную формулу алкадиена и назовите один из изомеров такого состава по систематической номенклатуре.

НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ КАУЧУКИ

НАТУРАЛЬНЫЙ (ПРИРОДНЫЙ) КАУЧУК

В XVI в. испанцы, высадившиеся в Южной Америке, обратили внимание на мячи, которыми играли индейцы. Эти мячи были изготовлены из неизвестного в Европе упругого и пластичного вещества, добываемого индейцами из млечного сока южноамериканского дерева — гевеи. Индейцы изготавливали из этого вещества водонепроницаемую обувь или обрабатывали им ткань, чтобы сделать её непромокаемой. Сок гевеи местные жители называли «каучу», отсюда и возникло название — каучук.

Натуральный каучук содержится в млечном соке (*латексе*) некоторых растений. Больше всего его выделяют из сока гевеи, родиной которой является Бразилия. Изучение свойств каучука показало, что при нагревании без доступа воздуха он разлагается с образованием маслянистого вещества — изопрена. А при полимеризации изопрена получался каучук. На основании этих данных был сделан вывод, что макромолекулы натурального каучука состоят из остатков молекул изопрена.

Процесс полимеризации изопрена можно выразить схемой:



В макромолекуле натурального каучука все элементарные звенья имеют *цис*-конфигурацию. Такое пространственное строение молекул полимеров называют **стереорегулярным**. Особенность строения молекул придаёт натуральному каучуку износостойкость и **эластичность** — способность растягиваться и сжиматься под действием внешней нагрузки, а после снятия её восстанавливать прежнюю форму. Полимеры, обладающие таким свойством, называют *эластомерами*.

Но натуральный каучук эластичен лишь в узком интервале температур. При температуре выше 40 °С он становится мягким и липким, а на холоде — хрупким и твёрдым.

ВУЛКАНИЗАЦИЯ КАУЧУКА

Для улучшения качества натуральный каучук подвергают **вулканизации**. С этой целью его нагревают с серой и различными наполнителями (сажа, мел, красители и др.). В процессе вулканизации атомы серы при-

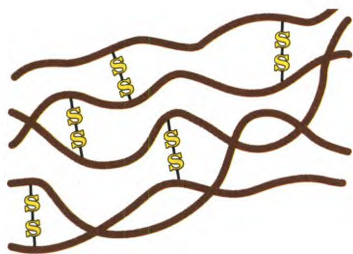


Рис. 23. Схема строения вулканизированного каучука

соединяются к молекулам каучука по месту разрыва *некоторых* двойных связей и как бы «сшивают» молекулы друг с другом дисульфидными мостиками (рис. 23). Продуктом вулканизации каучука является **резина**, которая прочнее каучука, более устойчива к истиранию и изменению температуры, обладает повышенной стойкостью к действию органических растворителей.

Если вулканизацию проводить с бóльшим количеством серы, чем её требуется для образования резины, то количество дисульфидных мостиков увеличится и эластичность материала пропадёт, он станет твёрдым — получится **эбонит**, который долгое время использовали как электроизолятор (сейчас его потеснили разнообразные пластмассы).

Натуральный каучук (в виде резины) идёт на изготовление камер и покрышек для автомобилей, самолётов, мотоциклов, тракторов, велосипедов, а также на производство обуви, игрушек и т.д.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ КАУЧУКИ

В течение долгого времени использовали только натуральный каучук, которым располагают немногие страны. С бурным ростом промышленного производства и автомобилестроения в начале XX в. потребность в каучуке возросла. Это поставило перед учёными задачу синтеза этого вещества. Пионером в организации промышленного производства синтетического каучука была наша страна.

Впервые синтетический бутадиеновый каучук, нашедший промышленное применение, был получен в начале 30-х гг. прошлого столетия С.В. Лебедевым (рис. 24). Но этот каучук уступал натуральному по эластичности,

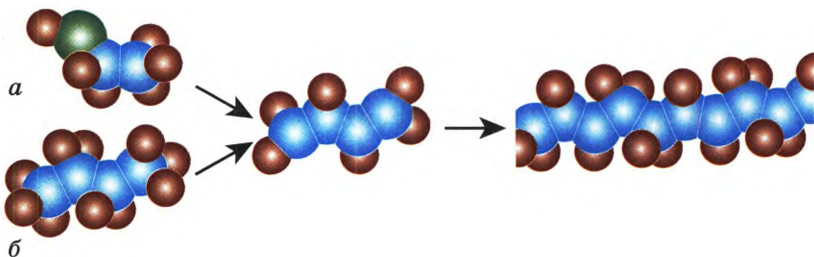
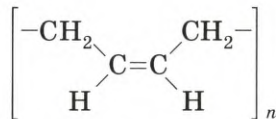


Рис. 24. Схема получения бутадиенового каучука: *a* — из этанола (по способу С.В. Лебедева); *б* — из бутана (современный промышленный способ)

износостойкости, так как не обладал стереорегулярностью. Впоследствии были найдены катализаторы, которые позволяют получать каучуки стереорегулярного строения, например:



цис-полибутадиен (синтетический каучук стереорегулярного строения)

Они по ряду свойств даже превосходят природный каучук, который ранее считался незаменимым материалом.

В настоящее время получают различные синтетические каучуки: изопре-
новый, бутадиен-стирольный (с. 353), хлоропреновый (с. 352) и др.

Синтетические каучуки (в виде резины) используют для изготовления шин, обуви, игрушек и других изделий бытового и медицинского назначения.



Лабораторный опыт 1

ОЗНАКОМЛЕНИЕ С ОБРАЗЦАМИ КАУЧУКОВ, РЕЗИНЫ, ЭБОНИТА

Рассмотрите выданные вам образцы каучуков, резины, эбонита. Сравните их состав, свойства и укажите области применения.

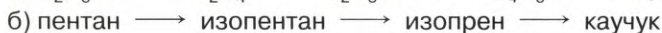
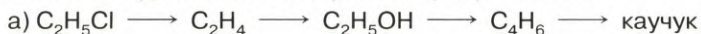


Домашний эксперимент 2

Используя пластилин и деревянные или металлические стержни, изготовьте модель фрагмента макромолекулы бутадиенового каучука стереорегулярного строения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения следующих превращений:



При каких условиях протекают эти реакции?

- Приведите примеры практического использования каучука и резины. Какие свойства этих материалов обуславливают их применение?
- Напишите схему процесса полимеризации изопрена. Как опытным путём доказать, что каучук — непредельный углеводород?
- Полимеризацией хлорпроизводного некоего диенового углеводорода получают каучук, характеризующийся высокой устойчивостью к действию света, теплоты и растворителей. Найдите молекулярную формулу этого хлорпроизводного, если известно, что массовые доли элементов в нём составляют: углерода — 54,24%;

водорода — 5,65%; хлора — 40,11%. Относительная плотность его паров по водороду равна 44,25. Назовите это вещество.

5. Начните заполнять сравнительную таблицу «Виды каучуков». Дополняйте её по мере изучения курса химии. Привлеките материал из дополнительной литературы и Интернета.

- ★
6. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «Академик С.В. Лебедев — основоположник промышленного способа получения синтетического каучука».

§ 16

АЛКИНЫ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ АЦЕТИЛЕНА

Алкины — непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь $\text{C}\equiv\text{C}$. Простейший представитель этого класса — ацетилен $\text{HC}\equiv\text{CH}$, поэтому алкины также называют **ацетиленовыми углеводородами**.

Атомы углерода, образующие тройную связь, находятся в состоянии sp -гибридизации. В этом случае гибридизации подвергаются одна s - и одна p -орбиталь. Образующиеся две одинаковые sp -гибридные орбитали располагаются под углом 180° друг к другу (лежат на одной прямой). Оставшиеся негибридными $2p$ -орбитали перпендикулярны этой прямой и друг другу (рис. 25, а).

В молекуле ацетилена sp -гибридные орбитали атомов углерода перекрываются, образуя σ -связь $\text{C}-\text{C}$. Оставшиеся гибридные орбитали атомов углерода образуют две σ -связи $\text{C}-\text{H}$, перекрываясь с s -орбиталями атомов водорода. Итак, в молекуле ацетилена три σ -связи (рис. 25, б).

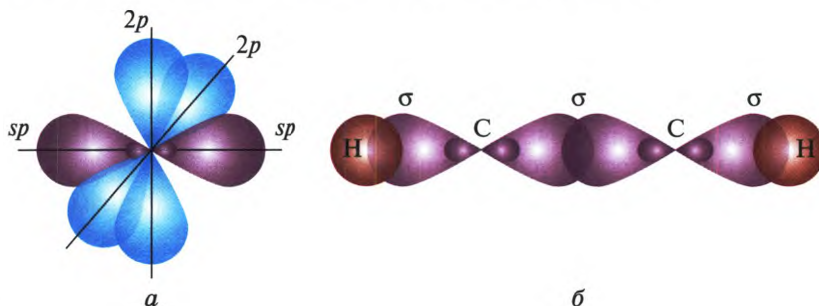


Рис. 25. Образование σ -связей в молекуле ацетилена: а — две sp -гибридные и две негибридные $2p$ -орбитали атома углерода; б — образование σ -связей

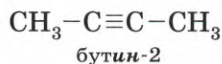
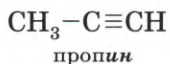
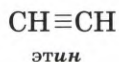
Тройная связь имеет некоторые *особенности*.

1. π -Электронные облака в молекулах алкинов более компактны, чем в молекулах алкенов, значит, тройная связь менее поляризуема. Она обладает малой длиной и достаточно высокой прочностью. По этим причинам алкины, несмотря на бóльшую ненасыщенность, менее активно, чем алкены, вступают в реакции присоединения и окисления.

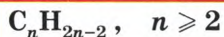
2. В молекулах ацетилена и его гомологов, содержащих тройную связь в конце цепи, полярность связи $C-H$ ($\equiv C-H$) повышена по сравнению с алканами и алкенами, поскольку атом углерода в состоянии sp -гибридизации наиболее электроотрицателен: $\text{ЭО}(C_{sp}) = 2,75$; $\text{ЭО}(C_{sp^2}) = 2,69$; $\text{ЭО}(C_{sp^3}) = 2,50$. Рост электроотрицательности обусловлен увеличением вклада s -орбитали в гибридную орбиталь. $2s$ -Электроны атома углерода расположены ближе к ядру, чем $2p$ -электроны. При переходе от sp^3 - к sp^2 - и далее к sp -гибридизации вклад s -орбитали в гибридную орбиталь увеличивается. Вследствие этого электроны связей, образованных sp -гибридными орбиталями атома углерода, находятся ближе к ядру, чем электроны связей, образованных sp^2 - и тем более sp^3 -гибридными орбиталями. Повышение полярности концевой связи $C-H$ вызывает появление очень слабых кислотных свойств у вышеуказанных алкинов.

ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛКИНОВ

Подобно метану и этилену ацетилен начинает гомологический ряд ацетиленовых углеводородов. Правила построения названий алкинов по номенклатуре ИЮПАК такие же, как и для алкенов, с той разницей, что вместо суффикса *-ен* используют суффикс *-ин*:



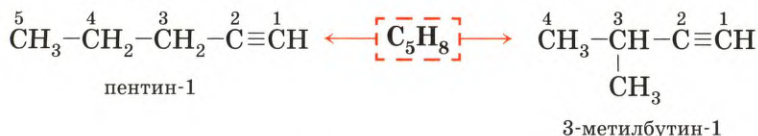
Каждый алкин отличается от соответствующего алкена на два атома водорода, поэтому общая формула ацетиленовых углеводородов:



Алкины — это непредельные углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь между атомами углерода и состав которых соответствует общей формуле $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Для алкинов, как и для алкенов, характерны все разновидности *структурной изомерии*.

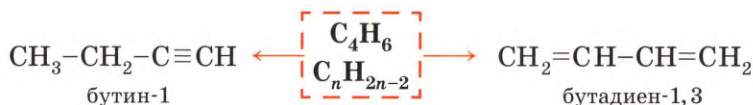
♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



♦ Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):

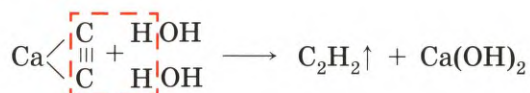


♦ Межклассовая изомерия (общую формулу C_nH_{2n-2} , кроме алкинов, имеют и алкадиены):

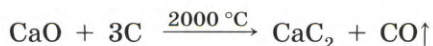


СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

♦ Раньше в промышленности ацетилен получали в основном карбидным способом. В настоящее время его используют в лаборатории. Если кусочки карбида кальция поместить в сосуд с водой, начинается бурное выделение ацетилена (**реакция Вёлера**):

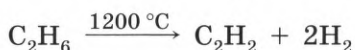


Карбид кальция получают в электропечах при нагревании кокса с негашёной известью:



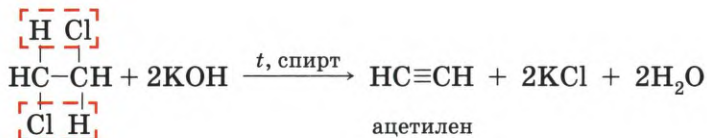
♦ В настоящее время ацетилен преимущественно получают **переработкой природного газа**. Метан, составляющий основную часть природного газа, подвергают высокотемпературному пиролизу (с. 62).

♦ Алкины получают реакцией **дегидрирования алканов**:

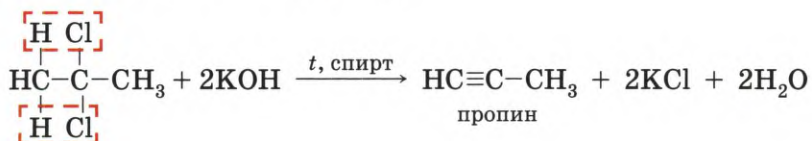


♦ В лаборатории алкины получают **дегидрогалогенированием дигалогеналканов**. Отщепление двух молекул галогеноводорода происходит при на-

гревании дигалогеналкана со спиртовым раствором щёлочи. В молекулах исходных веществ два атома галогена могут быть связаны с соседними атомами углерода:



или с одним и тем же атомом углерода:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:

- а) 3,3,4-триметилгексина-1
- б) 2,2,5,5-тетраметилгексина-3
- в) 3,3-диметилбутина-1
- г) 4-метилпентина-2

2. Два углеводорода имеют состав C_5H_8 , но принадлежат к двум различным классам. Составьте их структурные формулы, укажите типы гибридизации атомов углерода в молекулах этих веществ и назовите вещества.

3. Составьте структурные формулы возможных изомеров бутена и бутина. Почему число изомеров различно?

Т 4. Объём порции пропина (н.у.), содержащей $6 \cdot 10^{23}$ атомов водорода, составляет

- а) 5,6 л
- б) 7,5 л
- в) 11,2 л
- г) 22,4 л

5. При действии избытка воды на 20 г смеси, состоящей из карбида кальция и карбида алюминия, получили 7,84 л газов (н.у.). Вычислите массовую долю карбида алюминия в исходной смеси.

6. Определите молекулярную формулу углеводорода, содержащего 88,2% углерода и 11,8% водорода, если плотность его паров по гелию равна 17. Укажите типы гибридизации атомов углерода в молекуле одного из изомеров.

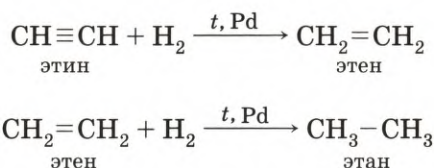
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИНОВ

Основные закономерности в изменении *физических свойств* (температур кипения и плавления) в гомологическом ряду ацетиленовых углеводородов сходны с таковыми в ряду алкенов и алканов. Алкины имеют более высокие температуры плавления и кипения, они более растворимы в воде, чем алканы и алкены с тем же числом атомов углерода.

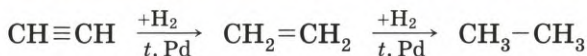
При рассмотрении *химических свойств* ацетиленовых углеводородов следует учитывать особенности тройной связи. Для алкинов, как и для алкенов, характерны *реакции присоединения*. Но так как тройная связь содержит две π -связи, реакции присоединения к алкинам могут протекать в *две стадии*. На первой стадии присоединяется одна молекула реагента, и тройная связь превращается в двойную. Затем присоединяется вторая молекула с образованием соответствующего производного алкана. Реакции присоединения к алкинам, как указывалось выше, протекают медленнее, чем к алкенам.

Реакции присоединения

Гидрирование. Водород последовательно присоединяется к алкинам в присутствии катализаторов (Pt, Ni, Pd), которые используют и в реакциях гидрирования алкенов:



Этот процесс можно записать и в виде следующей схемы:

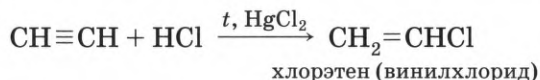


Галогенирование. Алкины, как и алкены, обесцвечивают бромную воду, поэтому различить их этим реактивом нельзя:



Гидрогалогенирование. С достаточной скоростью реакция присоединения галогеноводородов протекает только в присутствии катализаторов —

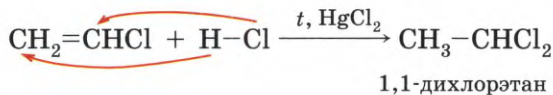
солей ртути и др. Присоединение галогеноводородов к алкинам происходит также в две стадии и подчиняется правилу Марковникова. На первой стадии присоединения хлороводорода к ацетилену образуется газ *винилхлорид*:



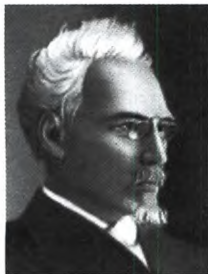
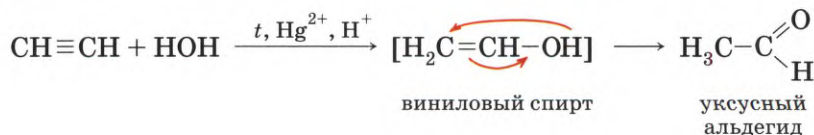
Его используют для получения полимера — поливинилхлорида:



При избытке хлороводорода идёт вторая стадия присоединения:



Гидратация. Для гидратации ацетиленовых углеводородов, в отличие от алкенов, кроме кислотной среды необходим *катализатор* — ионы Hg^{2+} . Эта реакция открыта русским химиком М.Г. Кучеровым в 1881 г. и носит его имя — **реакция Кучерова**. При её протекании в качестве промежуточного продукта образуется виниловый спирт, в котором ОН-группа связана с атомом углерода при двойной связи $\text{C}=\text{C}$. Виниловый спирт неустойчив и в момент образования изомеризуется в уксусный альдегид:

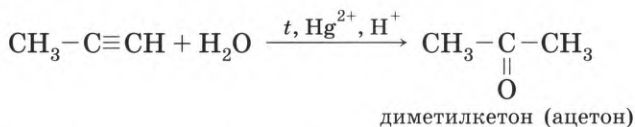


Михаил Григорьевич Кучеров
(1850—1911)

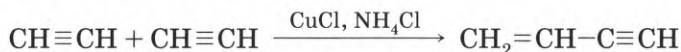
Русский химик-органик. Основные научные работы посвящены развитию органического синтеза. Открыл реакцию каталитической гидратации ацетиленовых углеводородов с образованием карбонильных соединений, в частности превращение ацетилена в уксусный альдегид в присутствии солей ртути (реакция Кучерова). Показал, что гидратацию алкинов можно проводить также в присутствии солей магния, цинка, кадмия.

Из уксусного альдегида можно получить этиловый спирт, уксусную кислоту, пластмассы и т.д.

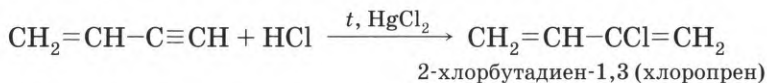
При гидратации гомологов ацетилена образуются кетоны:



Полимеризация. Ацетилен и его гомологи способны полимеризоваться, но реакция протекает труднее, чем полимеризация алкенов. Направление реакции полимеризации зависит от условий её проведения. Так, при пропускании ацетилена через водный раствор смеси солей меди(І) и аммония он *димеризуется*, образуя винилацетилен:



Винилацетилен присоединяет хлороводород, образуя *хлоропрен*:



Это вещество используют для получения хлоропренового каучука (с. 352).

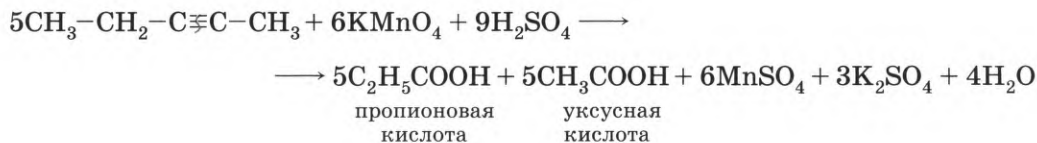
Ацетилен может *тримеризоваться* в бензол (с. 147).

Реакции окисления

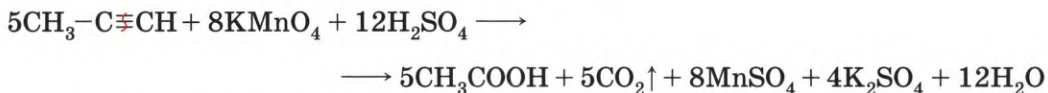
Неполное окисление. Ацетилен, как и этилен, обесцвечивает слабощелочной раствор перманганата калия. Продуктом реакции является соль щавелевой кислоты:



При окислении *гомологов ацетилена* подкисленным раствором перманганата калия происходит разрыв углеродной цепи по месту тройной связи с образованием карбоновых кислот:



Если тройная связь концевая (в том числе в молекуле ацетилена), образуются карбоновая кислота и углекислый газ:



Реакции окисления алкинов используют для определения их строения по продуктам окисления.



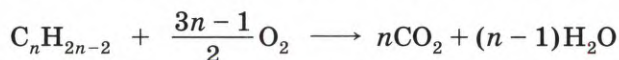
Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия позволяет доказать неопределённый характер алкинов, т.е. наличие π -связей в их молекулах. Однако различить алкины и алкены с помощью этих реакций нельзя.

Горение (полное окисление). На воздухе ацетилен горит ярким *коптящим* пламенем, поскольку массовая доля углерода в нём достаточно высока. Если в пламя дополнительно вдвухать кислород, то ацетилен сгорает полностью, без копоти:



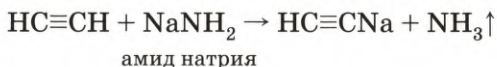
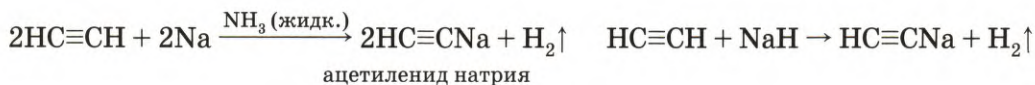
При горении ацетилена в токе кислорода развивается очень высокая температура, поэтому кислородно-ацетиленовое пламя используют для автогенной сварки и резки металлов. *Смеси ацетилена с воздухом или кислородом взрывоопасны.* Жидкий ацетилен легко взрывается даже от сотрясения, поэтому его хранят и транспортируют в баллонах, где он находится в виде раствора в ацетоне, которым пропитаны пористые материалы.

В общем виде горение алкинов выражается уравнением:

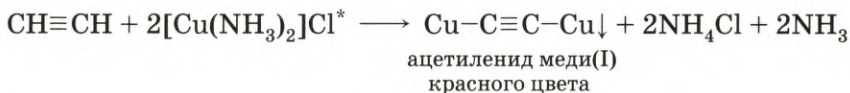
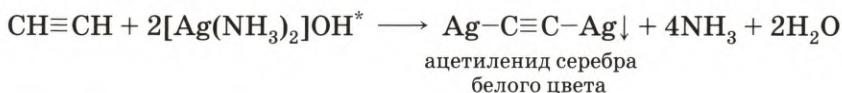


Свойства, отличные от свойств алкенов

Реакции замещения (кислотные свойства алкинов). Связь $\text{C}-\text{H}$ при тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ в молекулах алкинов более полярна, чем в молекулах алкенов вследствие более высокой электроотрицательности атома углерода в *sp*-гибридном состоянии, поэтому возможен её гетеролитический разрыв, т.е. алкины проявляют очень слабые кислотные свойства. Атом водорода при концевой тройной связи может замещаться на металл. Так, под действием раствора натрия в жидком аммиаке, гидрида или амида натрия из ацетилена образуется ацетиленид натрия:



Способность атома водорода, находящегося при тройной связи в конце цепи, замещаться на металл отличает алкины от других непредельных углеводородов и лежит в основе **качественной реакции на алкины, в молекулах которых тройная связь находится в конце цепи**. Так, при пропускании ацетилена через аммиачные растворы оксида серебра или хлорида меди(I) выпадают осадки ацетиленидов:

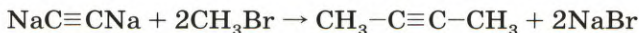
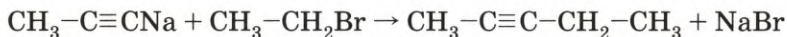


Эти реакции позволяют выделить алкины с концевой тройной связью из смеси с другими алкинами. Для этого смесь пропускают через аммиачный раствор оксида серебра или хлорида меди(I). Образовавшаяся соль выпадает в осадок, который отфильтровывают и обрабатывают кислотой:



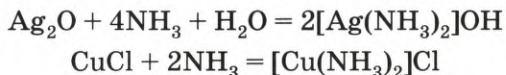
Следовательно, ацетилениды разлагаются сильными кислотами.

Способность ацетиленидов реагировать с галогеналканами используют для получения соединений, содержащих тройную связь (происходит удлинение углеродной цепи):



Ацетилениды тяжёлых металлов взрывоопасны. Они взрываются не только при ударе, но и при простом высушивании и нагреве, поэтому при работе с подобными соединениями надо соблюдать правила безопасности.

* Аммиачные растворы оксида серебра(I) и хлорида меди(I) получают растворением этих веществ в концентрированном растворе аммиака. При этом образуются комплексные соединения — гидроксид диамминсеребра(I) и хлорид диамминмеди(I):



Ацетилениды щелочных и щёлочно-земельных металлов иначе называют *карбидами*. Они, в отличие от ацетиленидов тяжёлых металлов, разлагаются (гидролизуются) водой (с. 107).

ПРИМЕНЕНИЕ АЛКИНОВ

Из всех алкинов наиболее широко применяется в промышленности ацетилен. Он служит исходным веществом для получения ряда химических соединений: этилового спирта, уксусной кислоты, хлоропрена, хлорвинила и многих других (рис. 28). Хлорпроизводные, получаемые из ацетилена, являются превосходными растворителями. Ацетилен используют для сварки и резки металлов, поскольку при его горении достигается высокая температура.

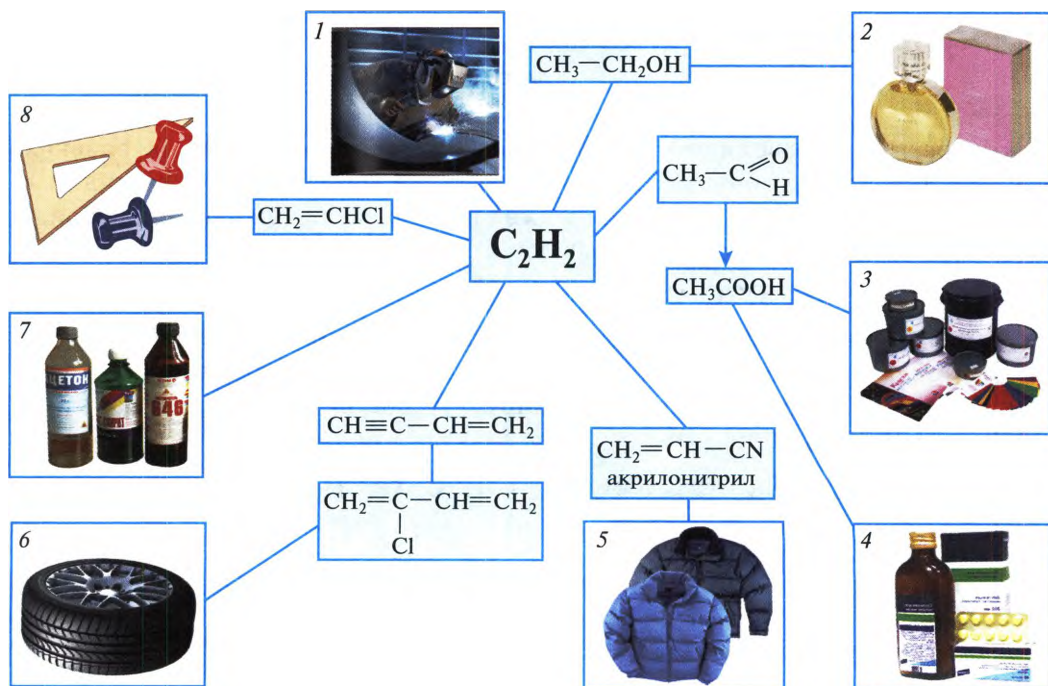


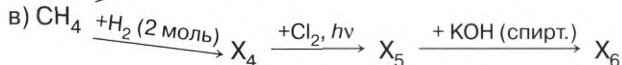
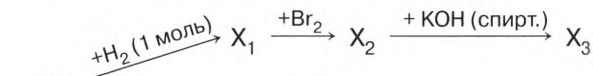
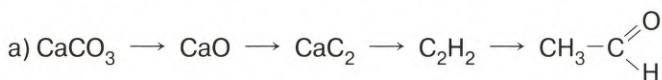
Рис. 28. Применение ацетилена и его производных: 1 — для сварки и резки металлов; для получения: 2 — духов и одеколонов; 3 — красителей; 4 — лекарств; 5 — синтетического волокна; 6 — хлоропренового каучука; 7 — растворителей; 8 — поливинилхлорида

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Утверждения, справедливые для ацетилена

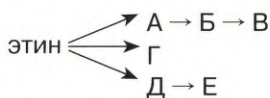
- а) непредельный углеводород
- б) содержит π - и две σ -связи между атомами углерода
- в) горит коптящим пламенем
- г) получают высокотемпературным пиролизом метана
- д) вступает в реакцию изомеризации
- е) проявляет слабые кислотные свойства
- ж) молекула имеет пирамидальное строение

2. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества. Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

3. Составьте уравнения следующих превращений:



Известно, что:

А — обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, но не окрашивает пламя в зелёный цвет;

Б — монохлорпроизводное предельного углеводорода;

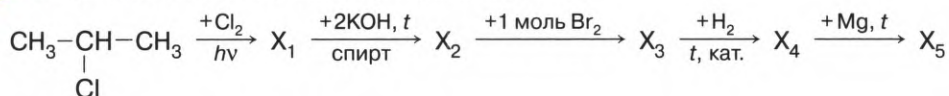
В — дихлорпроизводное предельного углеводорода;

Г — кислородсодержащее органическое соединение;

Д — обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, окрашивает пламя в зелёный цвет;

Е — полимер.

Т 4. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт X_5

а) пропин б) пропан в) пропен г) 1,2-дибромпропен

Используя структурные формулы органических веществ, напишите уравнения этих реакций, назовите вещества X_1 — X_5 .

5. Рассчитайте массу карбида кальция, содержащего 20% примесей, который потребуется для получения из него двустадийным синтезом 25 г винилхлорида, если выход продукта реакции на каждой стадии синтеза составляет 80%.
6. При полном гидрохлорировании 2,16 г алкина образуется 5,08 г продукта. Установите строение исходного и конечного веществ, если известно, что исходный углеводород не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра. Составьте уравнения описанных реакций.
7. При пропускании смеси пропана и ацетилена через избыток аммиачного раствора оксида серебра масса смеси уменьшилась на 1,3 г. При полном сгорании исходной смеси такого же объёма выделилось 22,4 л (н.у.) оксида углерода(IV). Определите объёмные доли углеводородов в исходной смеси.
8. Углеводород, в молекуле которого содержится три атома углерода, взаимодействует с бромной водой, подкисленным раствором перманганата калия и выделяет водород под действием гидрида натрия. Какой это углеводород? Назовите его. Сколько всего атомов в его молекуле? Напишите уравнения описанных реакций.

- * 9. Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «М.Г. Кучеров: жизнь и научная деятельность».

Циклические углеводороды

Мы рассмотрели углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны в открытые цепи. Но существует большая группа углеводородов, в молекулах которых углеродные цепи замкнуты *в циклы*.

Органические вещества, содержащие в цикле только атомы углерода, называют **карбоциклическими**.

Карбоциклические соединения делят на алициклические и ароматические. К алициклическим углеводородам относятся **циклоалканы (циклопарафины)** и **циклоалкены**.

§ 18

ЦИКЛОАЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКЕНЫ

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Циклоалканы (циклопарафины) — это предельные (насыщенные) циклические углеводороды. По составу циклоалканы отличаются от соответствующих им алканов тем, что в их молекулах содержится на два атома водорода меньше — за счёт отщепления этих атомов замыкается цикл (рис. 29):

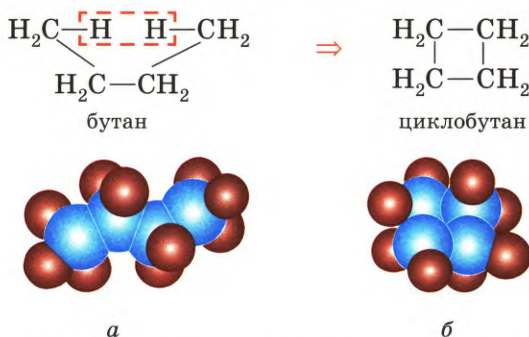
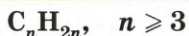


Рис. 29. Модели молекул: *а* — бутана; *б* — циклобутана

Следовательно, общая формула циклоалканов такая же, как и у этиленовых углеводородов:



Циклоалканы — это циклические предельные углеводороды, состав которых выражается общей формулой C_nH_{2n} .

Часто структурные формулы циклоалканов записывают в сокращённом виде, опуская символы углерода и водорода:

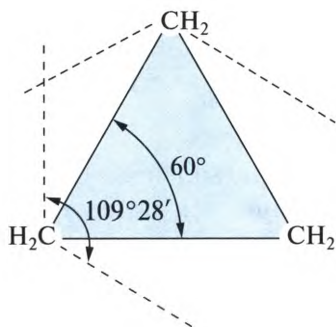
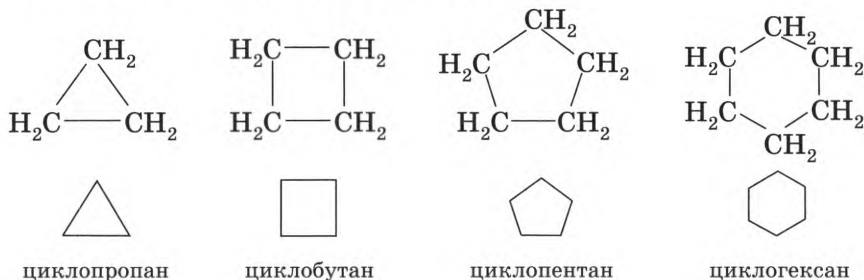


Рис. 30. Отклонение валентного угла в молекуле циклопропана от тетраэдрического

Все атомы углерода в циклоалканах находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и образуют четыре σ -связи. Валентные углы зависят от размера цикла. В циклопропане и циклобутане они значительно отклоняются от тетраэдрического угла $109^\circ 28'$. Так, углеродный скелет циклопропана представляет собой равносторонний треугольник (три точки лежат в одной плоскости) с валентным углом 60° (рис. 30). Искажение валентного угла в молекуле циклопропана создаёт напряжение (его называют *угловым*), что делает её менее устойчивой и более реакционно-способной по сравнению с молекулой пропана.

С увеличением числа атомов углерода в цикле угловое напряжение уменьшается, угол всё более приближается к тетраэдрическому. Например, в молекуле циклогексана валентные углы равны $109^\circ 28'$, поскольку она представляет собой *неплоский* шестиугольник. Установлено, что циклогексан существует в нескольких конформациях, наиболее стабильной из которых является конформация «кресло» (рис. 31).

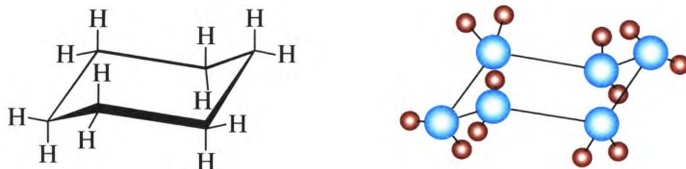
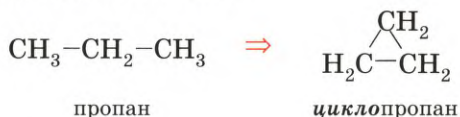


Рис. 31. Одна из пространственных форм молекулы циклогексана — конформация «кресло»

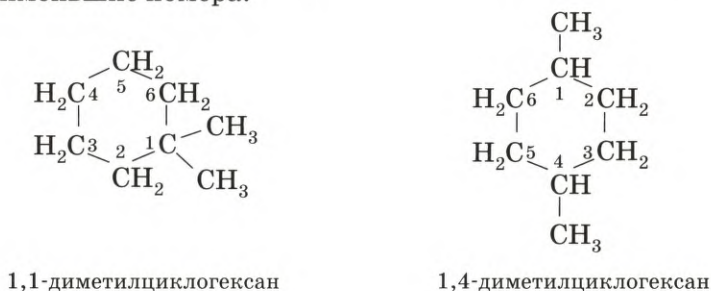
Отсутствие углового напряжения делает циклогексан устойчивым, по свойствам аналогичным алканам.

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Названия циклоалканов образуют путём добавления приставки **цикло-** к названию соответствующего алкана:

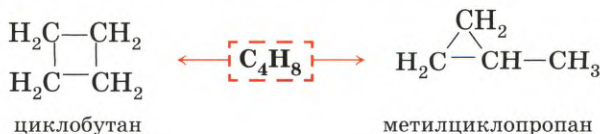


Замещённые циклоалканы называют так же, как их ациклические аналоги. Атомы углерода в цикле нумеруют таким образом, чтобы заместители получили наименьшие номера:

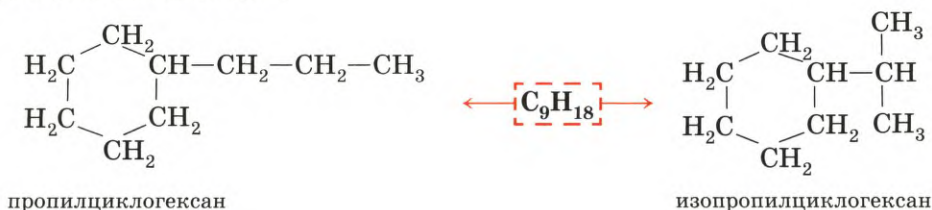


У циклоалканов изомеров значительно больше, чем у алканов. Для них, как и для ациклических предельных углеводородов, характерна *структурная изомерия*.

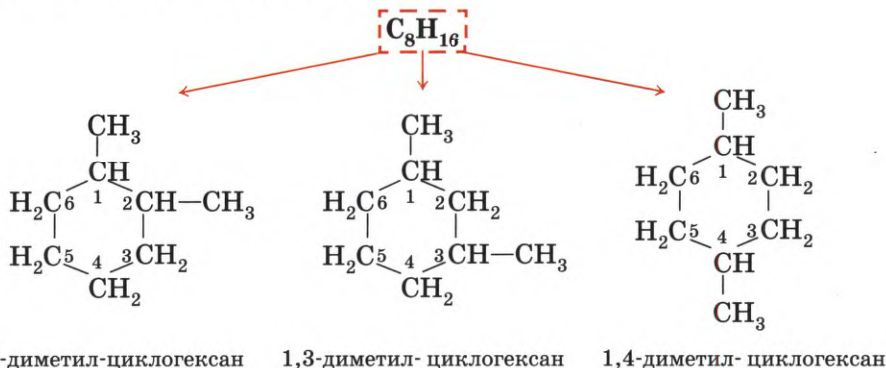
♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с C_4H_8) может быть обусловлена: числом атомов углерода в цикле, т.е. его размером:



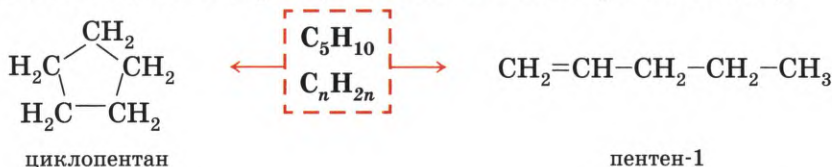
строением заместителя:



расположением заместителей в цикле:

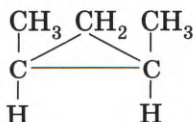


♦ Межклассовая изомерия (циклоалканы изомерны алкенам):



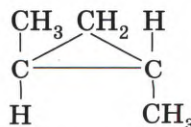
Так как свободное вращение атомов и групп атомов вокруг σ -связи С–С в циклах невозможно, заместители могут располагаться либо по одну, либо по разные стороны цикла. Таким образом, для замещённых циклоалканов кроме структурной возможна также *геометрическая изомерия*:

заместители по одну
сторону цикла (**цис-изомер**)



цис-1,2-диметилциклопропан
($t_{\text{кип}} = 37^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 0,693^\circ\text{C}$)

заместители по разные
стороны цикла (**транс-изомер**)



транс-1,2-диметилциклопропан
($t_{\text{кип}} = 29^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}} = 0,677^\circ\text{C}$)

ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

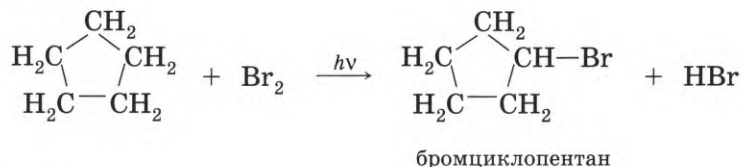
При обычных условиях циклопропан и циклобутан — газообразные вещества, циклопентан и циклогексан — жидкости, высшие циклоалканы (начиная с $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$) — твёрдые вещества. Циклоалканы имеют более высокие температуры кипения и плавления по сравнению с соответствующими алканами. В воде они практически не растворяются, но хорошо растворяются в органических растворителях.

Циклоалканы отличаются между собой по устойчивости цикла. Наиболее устойчивы циклоалканы с пятью и более атомами углерода в цикле, наименее устойчив циклопропан. Поэтому характер химических свойств циклоалканов зависит от размера цикла.

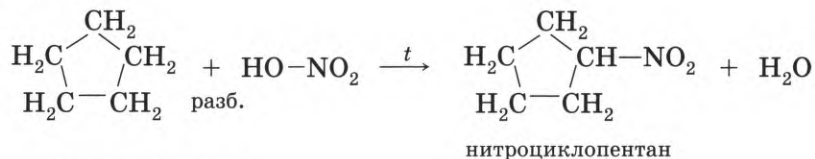
Реакции замещения

Циклоалканы, содержащие пять-шесть атомов углерода, малоактивны, по химическим свойствам они подобны предельным углеводородам, вступают в *реакции радикального замещения*, которые протекают в тех же условиях, что и реакции замещения алканов.

Галогенирование:

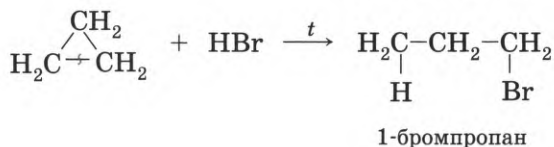
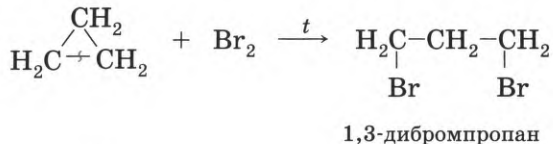


Нитрование:

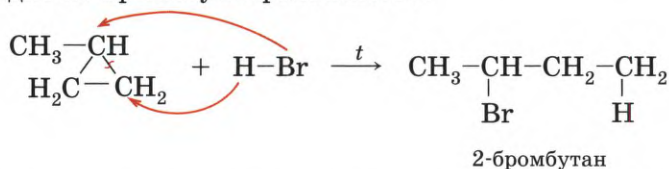


Реакции присоединения

Циклопропан и циклобутан за счёт углового напряжения малоустойчивы и более реакционно-способны, поэтому их свойства отличны от свойств алканов: они вступают в *реакции присоединения*, сопровождающиеся раскрытием цикла (сходны в этом отношении с непредельными углеводородами). Однако эти реакции протекают труднее, чем в случае непредельных углеводородов. Так, **галогенирование** и **гидрогалогенирование** возможны только при нагревании:

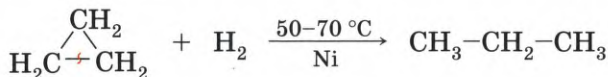


Присоединение галогеноводорода к гомологам циклопропана (циклобутана) происходит по правилу Марковникова:

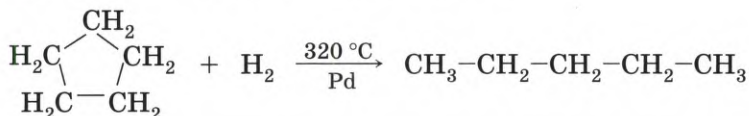


Циклоалканы с пятью и шестью атомами углерода в цикле в реакцию гидрогалогенирования не вступают.

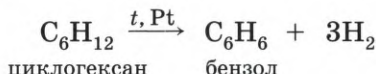
Для циклопропана и циклобутана характерна реакция **гидрирования**:



В реакцию гидрирования может вступать также циклопентан, но в этом случае она протекает в более жёстких условиях:



Циклогексан в этих условиях подвергается реакции дегидрирования.

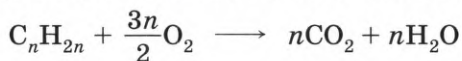


Реакции окисления

Эти реакции протекают под действием сильных окислителей и сопровождаются разрывом цикла и образованием дикарбоновых кислот с тем же числом атомов углерода. Этим данные реакции отличаются от реакций окисления изомерных циклоалканам алкенов, которые окисляются с образованием кислот или карбонильных соединений с меньшим числом атомов углерода:



Реакция **горения** характерна для всех циклоалканов:

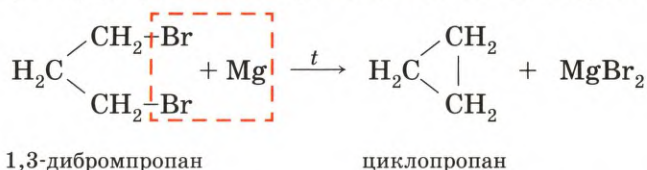


ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОАЛКАНОВ

В промышленности циклоалканы получают из нефти и природного газа.

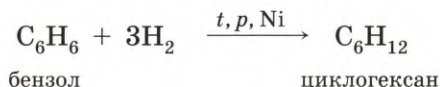
♦ Общим способом получения циклоалканов в лаборатории является **реакция Густавсона** — нагревание металлов (магний или цинк) с дигалоген-

алканами, в молекулах которых атомы галогена разделены не менее чем тремя атомами углерода (**дегалогенирование дигалогенопроизводных**):



Этим методом легко получить циклоалканы с малым размером цикла.

♦ **Каталитическое гидрирование.** Циклогексан и его производные получают из ароматических углеводородов (с. 135):

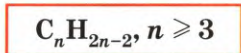


Из циклоалканов наибольшее значение имеет циклогексан, его применяют для получения других углеводородов, а также в качестве растворителя. Циклопропан используют в качестве анестезирующего средства в хирургии.

ЦИКЛОАЛКЕНЫ

В цикле этих соединений имеется одна двойная связь.

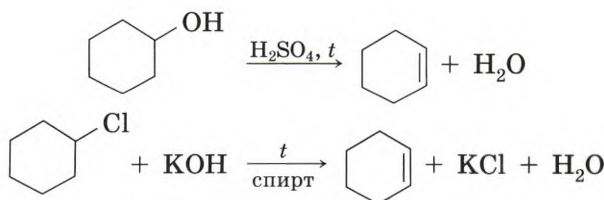
Состав циклоалкенов выражается общей формулой:



Названия их образуют от названий соответствующих циклоалканов, заменяя суффикс **-ан** на **-ен**:

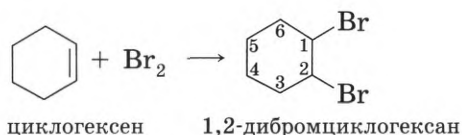


Циклогексен **получают** реакциями дегидратации и дегидрогалогенирования:

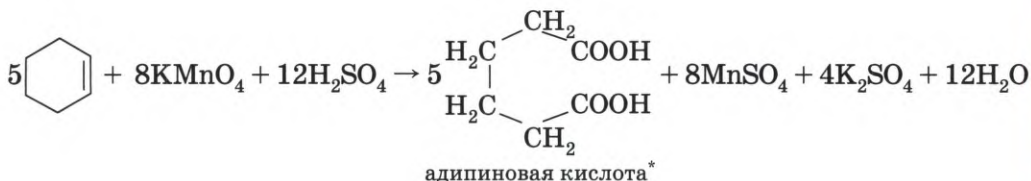
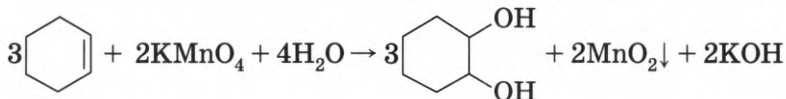


Циклоалкены по химическим свойствам сходны с алкенами. Они вступают в реакции:

♦ **присоединения:**



♦ окисления, например раствором перманганата калия:



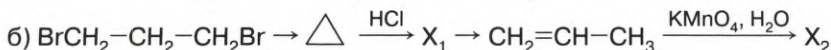
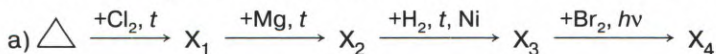
Домашний эксперимент 3

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ МОЛЕКУЛ ЦИКЛОАЛКАНОВ

Изготовьте из пластилина модели молекул: а) циклобутана; б) метилциклопропана; в) 1,2-диметилциклогексана.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите структурные формулы одного изомера и одного гомолога циклобутана.
2. Составьте молекулярную и структурные формулы пяти изомерных предельных циклических углеводородов, содержащих пять атомов углерода в молекуле. Назовите изомеры.
3. Напишите уравнения реакций циклобутана и метилциклобутана с бромоводородом и назовите образовавшиеся вещества.
4. Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения следующих превращений, назовите органические вещества:



5. Установите соответствие.

Реагирующие вещества

- А) пропан и бром
Б) циклопропан и бром
В) пропен и бромная вода
Г) пропин и бромная вода

Продукт взаимодействия

- 1) 1-бромпропан
2) 2-бромпропан
3) 1,3-дибромпропан
4) 1,2-дибромпропан
5) бромциклопропан
6) 1,2-дибромпропен

* См. с. 225.

6. Смесь циклогексена C_6H_{10} и циклогексана C_6H_{12} может обесцветить 320 г раствора с массовой долей брома в тетрахлорметане 10%. Определите массовые доли циклогексена и циклогексана в смеси, если известно, что при её полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для полного гидрирования 11,2 л (н.у.) бутадиена.

§ 19

АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Ароматическими эти соединения названы потому, что первые известные вещества этого ряда имели приятный запах. Их выделяли из ароматных бальзамов или других благовонных веществ природного происхождения. С развитием органической химии были получены соединения, сходные по строению и свойствам с известными веществами, но не имеющие запаха или даже обладающие неприятным запахом. Однако историческое название этих углеводородов сохранилось.

Простейшим по своему строению представителем ароматических углеводородов является *бензол*, который в 1825 г. М. Фарадей выделил из светильного газа. Качественный и количественный анализ показал, что бензол имеет состав C_6H_6 . Но структурная формула, отражающая строение бензола, была предложена не сразу. В 70-е гг. XIX в. было экспериментально доказано, что однозамещённые производные бензола (например, бромбензол) не имеют изомеров. Это свидетельствовало о *циклическом* строении бензола. Если бы углеродный скелет бензола был незамкнутый (например, $CH_2=CH-CH=CH-C\equiv CH$), то должны были бы существовать несколько изомерных однозамещённых производных бензола.

В 1865 г. немецкий химик Ф. Кекуле предложил циклическую формулу бензола в виде правильного шестиугольника с чередующимися одинарными и двойными связями:



Более ста лет пользуются химики этой формулой, хотя она не объясняет некоторые свойства бензола. Согласно формуле, в молекуле бензола имеются три двойные связи, следовательно, он должен вступать в реакции, характерные для непредельных соединений. Однако бензол *не обесцвечивает* бромную воду и раствор перманганата калия. Для него *более характерны реакции замещения*, чем реакции присоединения, свойственные непредельным углеводородам. Реакции присоединения протекают только в жёстких условиях.



Фридрих Август Кекуле
(1829—1896)

Немецкий химик-органик, профессор Боннского университета. Вместе с А. Кольбе обосновал четырёхвалентность углерода в органических соединениях, указал на способность атомов углерода соединяться друг с другом в цепи. Предложил циклическую структурную формулу бензола с чередующимися простыми и двойными связями, распространив тем самым теорию химического строения А.М. Бутлерова на ароматические соединения. С целью проверки гипотезы о равноценности всех шести атомов водорода в бензоле получил его галогено-, нитро-, аминопроизводные.

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ БЕНЗОЛА

Физические методы исследования показали:

♦ молекула бензола представляет собой *правильный плоский шестиугольник*;

♦ все связи между атомами углерода в молекуле бензола имеют *одинаковую длину* 0,139 нм (это меньше длины одинарной связи С—С 0,154 нм и больше длины двойной связи С=С 0,134 нм). Равенство межатомных расстояний свидетельствует о том, что в молекуле бензола *нет* одинарных и двойных связей;

♦ все валентные углы в молекуле равны 120°.

Строение молекулы бензола объясняет современная теория химической связи. Атомы углерода в бензоле находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, у каждого атома имеются три sp^3 -гибридные орбитали и одна негибридная p -орбиталь. Гибридные sp^2 -орбитали каждого атома углерода образуют три σ -связи: одну σ -связь С—Н и две σ -связи С—С, углы между этими тремя связями равны 120°. Все σ -связи находятся в одной плоскости (рис. 32).

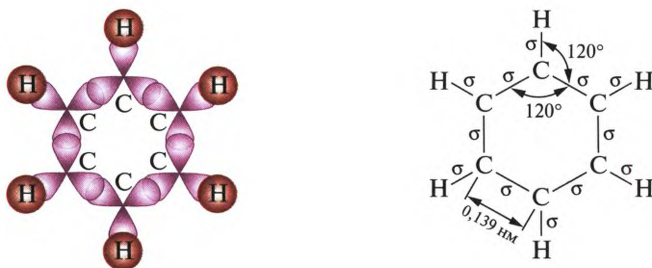


Рис. 32. Образование σ -связей в молекуле бензола

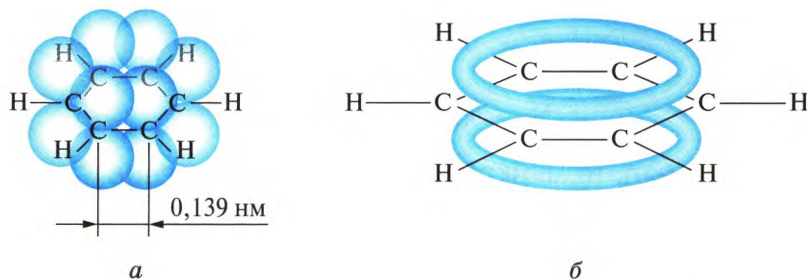


Рис. 33. Схема образования ароматической π -системы в молекуле бензола: *a* — боковое перекрывание p -орбиталей; *б* — положение единого π -электронного облака в пространстве

Негибридные p -орбитали шести атомов углерода располагаются перпендикулярно плоскости σ -связей и перекрываются друг с другом под и над этой плоскостью (рис. 33, *a*). В результате в молекуле образуется единое π -электронное облако — ароматическая π -система из шести электронов, общая для всех атомов углерода (рис. 33, *б*). Вследствие этого расстояния между всеми атомами углерода становятся одинаковыми — 0,139 нм.



Следовательно, в молекуле бензола нет ни одинарных, ни двойных связей. Все связи между атомами углерода в бензоле равноценны, чем и обусловлены характерные свойства бензола.

На рис. 34 представлена масштабная модель молекулы бензола.

Цикл из шести атомов углерода, связанных шестью σ -связями и единым π -электронным облаком, называют **бензольным кольцом** или **бензольным ядром**.

Поскольку электронная плотность в молекуле бензола распределена равномерно, структурную формулу бензола изображают в виде шестиугольника с окружностью внутри:

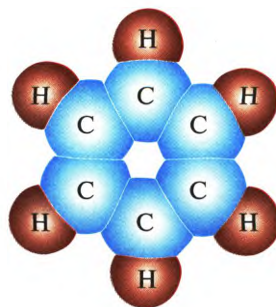


Рис. 34. Масштабная модель молекулы бензола

Круг символизирует единое π -электронное облако. Атомы водорода и углерода при этом часто не указывают. В настоящее время для обозначения

бензола используют и формулу Кекуле, и шестиугольник с окружностью внутри:

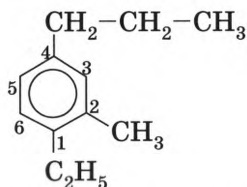


ГОМОЛОГИЧЕСКИЙ РЯД, НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АРЕНОВ

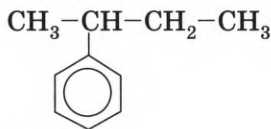
Бензол — родоначальник гомологического ряда аренов, который можно построить, замещая атомы водорода в молекуле бензола на алкильные радикалы, образующие боковые цепи.

Названия углеводородов ряда бензола составляют из названий радикалов боковой цепи и слова «бензол». Радикалы перечисляют в *алфавитном порядке*. Для указания положения радикалов атомы углерода в бензольном ядре нумеруют так, чтобы радикалы получили *наименьшие номера*.

Одновалентный радикал бензола C_6H_5 называют *фенилом*. Иногда ароматические углеводороды рассматривают как производные алканов, содержащие радикал фенил. Например:



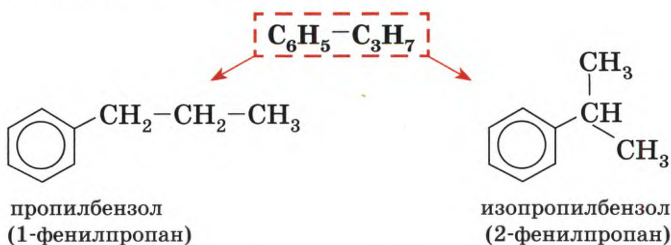
2-метил-4-пропил-1-этилбензол



2-фенилбутан

Структурная изомерия аренов, как и у циклоалканов, определяется:

♦ строением заместителей (радикалов):



пропилбензол
(1-фенилпропан)

изопропилбензол
(2-фенилпропан)

♦ расположением заместителей в бензольном кольце друг относительно друга.



Однозамещённые производные бензола изомеров, различающихся положением заместителей, не имеют, поскольку все атомы в бензольном ядре равноценны.

Первый гомолог бензола — метилбензол, или фенилметан C_7H_8 (тривиальное название *толуол*), как однозамещённое производное не имеет изомеров:



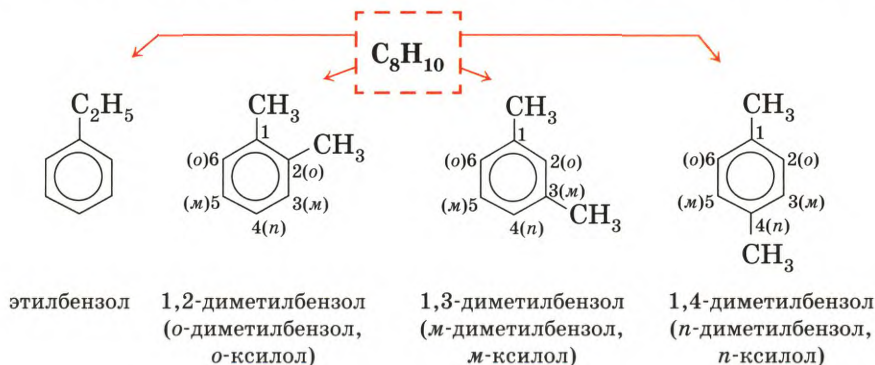
Дизамещённые производные бензола имеют изомеры. Для обозначения относительного расположения радикалов в кольце используют приставки:

орто- (сокращённо *о-*), если радикалы находятся у соседних атомов углерода (1,2);

мета- (сокращённо *м-*), если радикалы разделены одним атомом углерода (1,3);

пара- (сокращённо *п-*), если радикалы разделены двумя атомами углерода (1,4).

Например, гомолог бензола состава C_8H_{10} имеет несколько изомеров:



Все диметилбензолы $C_6H_4(CH_3)_2$ имеют общее тривиальное название *ксилолы*.

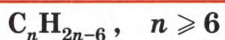


Для производных бензола, содержащих три заместителя и более, эти приставки не используют.

Из сравнения состава первых гомологов ряда бензола (C_6H_6 , C_7H_8 , C_8H_{10}) следует:

♦ в гомологическом ряду бензола один член отличается от другого на гомологическую разность — группу CH_2 ;

♦ каждый углеводород ряда бензола содержит на 8 атомов водорода меньше, чем алкан с тем же числом атомов углерода. Сравните гексан C_6H_{14} и бензол C_6H_6 : $C_nH_{2n+2} - 8H = C_nH_{2n-6}$. Следовательно, общая формула ароматических углеводородов ряда бензола:



Итак, **ароматическими углеводородами (моноциклическими аренами)** называют соединения, содержащие в молекуле бензольное ядро и имеющие общую формулу C_nH_{2n-6} .

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. В состоянии sp^2 -гибридизации находятся все атомы в молекулах
- | | |
|------------------|------------|
| а) метилбензола | г) бензола |
| б) этилбензола | д) пропена |
| в) бутадиена-1,3 | е) этилена |
2. Напишите формулы двух ближайших гомологов бензола и назовите их.
3. Составьте структурные формулы пропилбензола, его гомолога и изомера. Назовите вещества.
4. Составьте структурные формулы возможных изомеров ряда бензола, отвечающих формуле C_9H_{12} , и назовите их.
5. Выведите молекулярную формулу ароматического углеводорода, плотность паров которого по гелию равна 26,5. Составьте структурные формулы возможных его изомеров, назовите их и укажите число изомеров.
- ***
6. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «Ф.А. Кекуле — создатель теории валентности».

§ 20

СВОЙСТВА БЕНЗОЛА

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

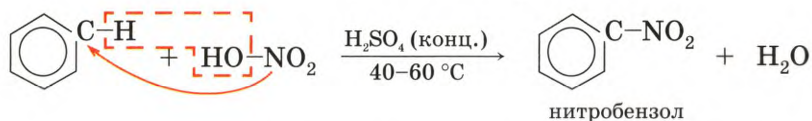
Бензол в обычных условиях — бесцветная, летучая, огнеопасная жидкость с неприятным запахом. Он легче воды ($\rho = 0,88 \text{ г/см}^3$) и с ней не смешивается, но растворим в органических растворителях и сам хорошо растворяет многие вещества. Бензол кипит при $80,1^\circ\text{C}$, при охлаждении легко застывает в белую кристаллическую массу. **Бензол и его пары ядовиты. Систематическое вдыхание его паров вызывает анемию и лейкемию.**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства бензола определяются строением его молекулы. Математическими методами рассчитано, что образование ароматической π -системы сопровождается выделением энергии — 150 кДж на 1 моль бензола. Эту величину называют *энергией стабилизации бензола*. Таким образом, ароматическая π -система обладает повышенной устойчивостью. Поэтому, хотя бензол является непредельным по составу, он проявляет свойства, характерные для предельных углеводородов: склонность к реакциям замещения, устойчивость к действию окислителей. Наиболее характерны для бензола реакции *замещения*, которые протекают легче, чем в случае предельных углеводородов.

Реакции замещения

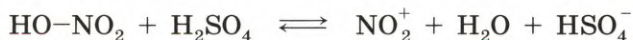
Нитрование. При действии на бензол смеси концентрированных азотной и серной кислот (**нитрующая смесь**) и небольшом нагревании атом водорода замещается нитрогруппой NO_2 . Образуется тяжёлая желтоватая жидкость с запахом горького миндаля — *нитробензол*:



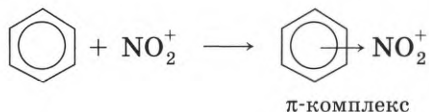
Эту реакцию можно использовать как **качественную на бензол**.

В отличие от радикального замещения, характерного для алканов, реакции в бензольном кольце идут обычно по механизму *электрофильного замещения*, обозначаемого символом S_E (от англ. *substitution electrophilic*).

В реакции нитрования электрофильная частица — катион нитрония NO_2^+ — образуется при взаимодействии концентрированных серной и азотной кислот:



На первой стадии реакции замещения электрофильная частица NO_2^+ притягивается к π -электронному облаку бензольного кольца и образует с ним **π -комплекс**:

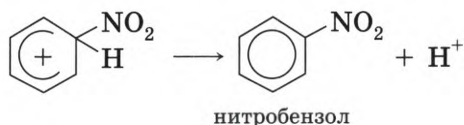


В π -комплексе катион нитрония ещё не связан с каким-либо атомом химической связи: он просто электростатически взаимодействует с π -электронным облаком кольца.

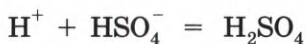
На второй стадии два из шести π -электронов кольца образуют σ -связь между катионом нитрония и одним из атомов углерода. Этот атом углерода переходит из sp^2 - в sp^3 -гибридное состояние. Аromaticность системы при этом нарушается. Четыре оставшихся π -электрона распределяются между пятью атомами углерода. Так образуется **карбокатион**, или σ -комплекс:



Однако нарушение ароматичности энергетически невыгодно, поэтому σ -комплекс неустойчив. Для восстановления ароматичности **на третьей стадии** происходит отщепление протона H^+ от атома углерода, связанного с группой $-NO_2$. При этом два электрона связи C–H возвращаются в π -систему, восстанавливая более устойчивое ароматическое состояние:



Отщепившийся протон соединяется с гидросульфат-ионом и образует серную кислоту:

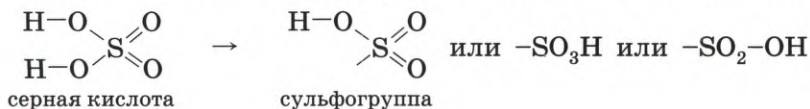


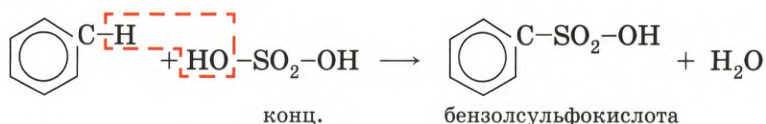
На этой стадии серная кислота регенерируется. Следовательно, в данной реакции это вещество играет роль *катализатора* и *водоотнимающего средства*.

В рассмотренном процессе сначала всё происходит так, как и при реакции электрофильного присоединения к алкенам. Различие лишь в том, что на последней стадии вместо присоединения аниона, как это происходит в случае присоединения к алкенам, в реакциях аренов отщепляется протон, и тем самым восстанавливается устойчивая ароматическая система.

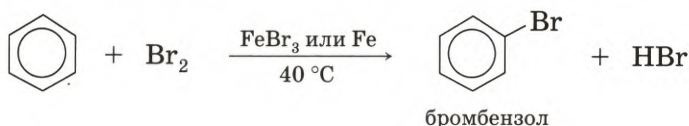
Сульфирование (замещение атома водорода в бензольном кольце на сульфогруппу $-SO_3H^*$). Так, при действии на бензол концентрированной серной кислоты образуется бензолсульфокислота:

* Сульфогруппа — остаток молекулы серной кислоты без одной гидроксогруппы:





Галогенирование (взаимодействие с хлором и бромом). В отличие от непредельных углеводородов бензол с бромной водой не реагирует. Для протекания реакции бромирования необходимо действие жидкого брома в присутствии катализатора (безводного бромида железа(III)) и небольшое нагревание; в результате образуется тяжёлая жидкость — бромбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ (рис. 35):



Вместо бромида железа(III) можно использовать железные опилки — в этом случае катализатор образуется непосредственно в реакционной смеси. При хлорировании бензола используют хлор в присутствии хлорида железа(III) или хлорида алюминия.

По своему механизму эта реакция аналогична реакции нитрования. Под влиянием катализатора FeBr_3 происходит поляризация связи $\text{Br}-\text{Br}$ и образование электрофильной частицы Br^+ , которая ведёт себя подобно катиону нитрония:

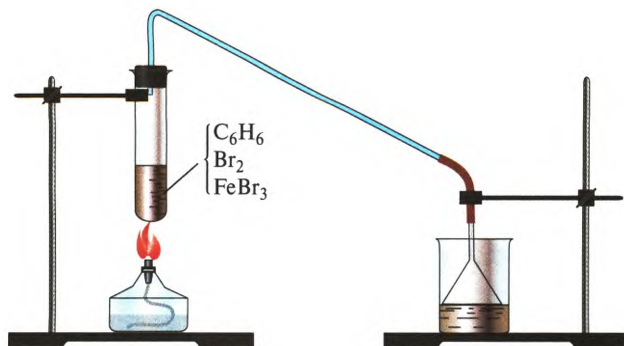
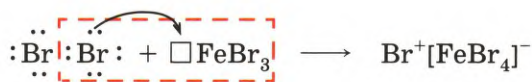


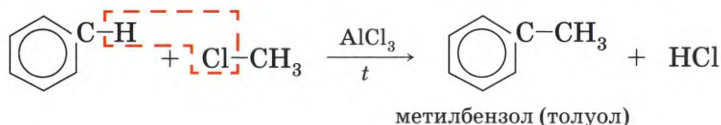
Рис. 35. Взаимодействие бензола с бромом

Полученный по аналогичной реакции хлорбензол используют при получении пестицидов.

По механизму электрофильного замещения идут и многие другие реакции с участием аренов.

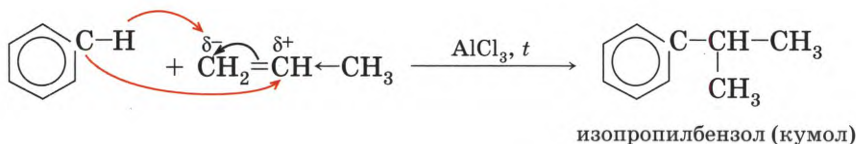
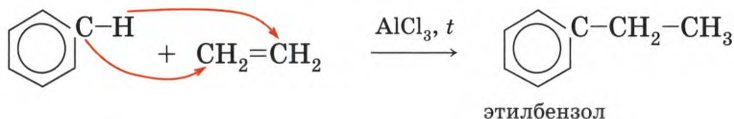
Алкилирование. Реакция алкилирования — это замещение атома водорода в бензольном кольце на углеводородный радикал. Эта реакция была открыта в 1887 г. и названа в честь французского и американского химиков **реакцией Фриделя — Крафтса**.

При алкилировании бензола галогеналканами в присутствии безводного хлорида алюминия образуются *гомологи бензола*, например:



Толуол, как и сам бензол и другие его гомологи, токсичен, поражает ЦНС, кроветворные органы.

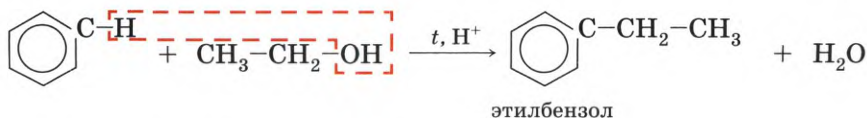
Алкилирование бензола может протекать и под действием *алкенов*:



Последняя реакция протекает по правилу Марковникова.

Эту реакцию используют в промышленности для получения этилбензола и изопропилбензола (кумола).

В качестве алкилирующего средства могут быть использованы и спирты:

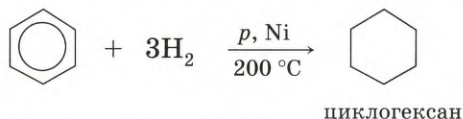


Бензол способен вступать и во многие другие реакции замещения. Благодаря этим реакциям можно получать разнообразные производные бензола, используемые как в лаборатории, так и в промышленности.

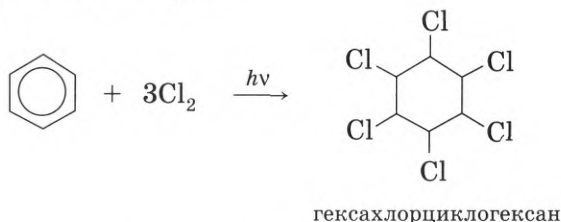
Реакции присоединения

При определённых условиях бензол может вступать и в реакции присоединения. В этих реакциях разрушается ароматическая система, поэтому для их протекания требуются жёсткие условия.

Гидрирование. Взаимодействие бензола с водородом идёт в присутствии катализаторов при более высоких температуре и давлении по сравнению с гидрированием алкенов. Бензол превращается в циклогексан:



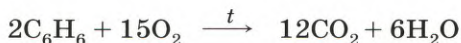
Хлорирование. Реакция протекает по радикальному механизму при освещении смеси бензола с хлором:



Гексахлорциклогексан — кристаллическое вещество, известное под названием *гексахлоран*. Как инсектицид его долгое время использовали для борьбы с вредными насекомыми в сельском хозяйстве.

Реакции окисления

Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей, например перманганата калия в кислотной среде. Для бензола характерно горение. На воздухе бензол горит коптящим пламенем, однако в избытке кислорода он сгорает полностью:



В отличие от непредельных углеводородов, бензол не присоединяет воду и галогеноводороды, а также при обычных условиях не обесцвечивает раствор перманганата калия и бромную воду.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Дан перечень характеристик вещества: 1) бесцветный газ; 2) нерастворим в воде; 3) с характерным запахом; 4) ядовит; 5) тяжелее воды; 6) горит бесцветным пламенем.

Свойства, характерные для бензола

а) 1, 3, 6

б) 2, 3, 4

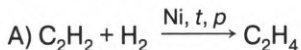
в) 2, 5, 6

г) 1, 4, 6

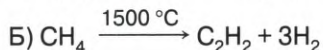
Т 2. Установите соответствие.

Схема реакции

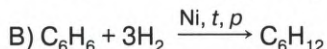
Изменение типа гибридизации атомов углерода



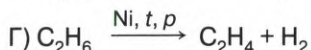
1) $sp^2 \rightarrow sp^3$



2) $sp^3 \rightarrow sp^2$



3) $sp^3 \rightarrow sp$



4) $sp \rightarrow sp^2$

3. Приведите уравнения реакций, показывающих сходство бензола: а) с предельными углеводородами; б) с непредельными углеводородами. В чём заключается различие в проявлении общих свойств?

Т 4. Бензол не взаимодействует с

а) кислородом

г) бромоводородом

б) бромом

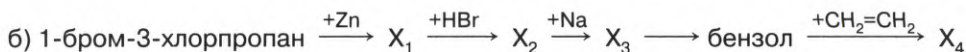
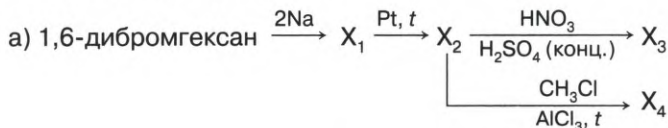
д) раствором перманганата калия

в) водой

е) азотной кислотой

Напишите уравнения протекающих реакций, укажите условия их протекания, назовите образующиеся вещества.

5. Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения следующих превращений:



Назовите неизвестные вещества.

6. При гидрировании 15,6 г бензола получили 14,28 г циклогексана. Найдите массовую долю примесей в исходном бензоле.

Т 7. Масса бензола (в граммах), необходимого для получения 36,9 г нитробензола при 80%-ном выходе продукта реакции, равна

а) 29,25

б) 23,4

в) 19,5

г) 15,6

8. Среднесуточная предельно допустимая концентрация паров бензола в воздухе составляет 0,1 мг/м³. В заводском цеху площадью 200 м² с высотой потолка 3 м

разлили 10 г бензола. Определите концентрацию паров бензола в воздухе помещения цеха. Превышена ли ПДК бензола в воздухе? Предложите способы снижения концентрации паров бензола в помещении.

§ 21

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

Гомологи бензола имеют ряд особых химических свойств, что связано с *взаимным влиянием* алкильного радикала и бензольного кольца.

В молекуле бензола π -электронная плотность распределена равномерно между всеми атомами углерода. Алкильный радикал (например, $-\text{CH}_3$), обладая положительным индуктивным эффектом ($+I$), при введении в бензольное кольцо повышает электронную плотность, что нарушает её равномерное распределение и облегчает протекание реакций замещения. Электронная плотность при этом увеличивается в основном в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-положениях), поэтому и замещение атомов водорода происходит преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к радикалу (рис. 36).

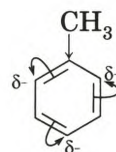


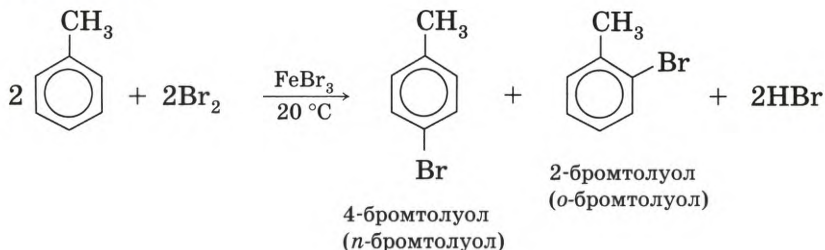
Рис. 36. Смещение электронной плотности бензольного кольца в молекуле толуола

Следовательно, введение алкильного радикала делает бензольное кольцо более реакционно-способным и определяет направление последующего замещения.

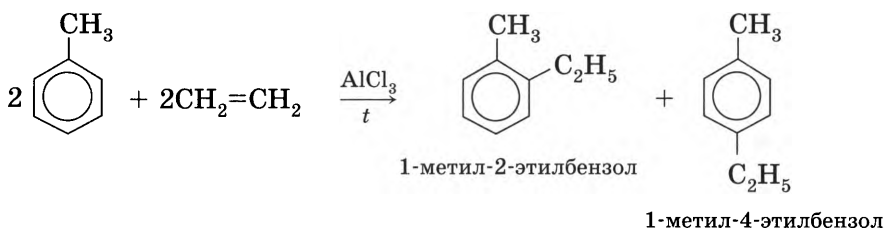
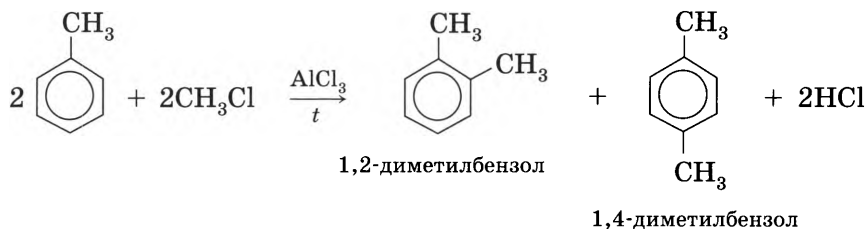
Реакции с участием бензольного кольца

Реакции замещения. Толуол вступает во все реакции замещения, которые характерны для бензола, и проявляет при этом более высокую реакционную способность. Реакции протекают в более мягких условиях и с большей скоростью. Во всех случаях образуется смесь *пара*- и *орто*-замещённых производных толуола.

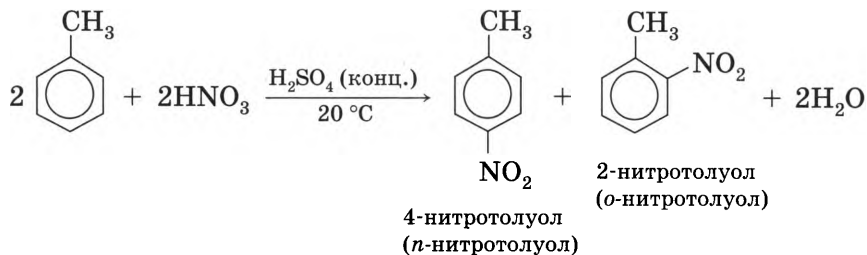
Бромирование:



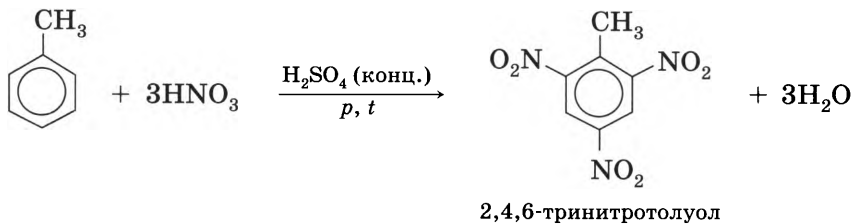
Алкилирование протекает так же, как галогенирование:



Нитрование:



В жёстких условиях (избыток реагента, нагревание) в бензольное кольцо можно ввести три замещающие группы. Так, при нитровании толуола в жёстких условиях образуется 2,4,6-тринитротолуол — взрывчатое вещество, известное под названием *тротил* (тол):



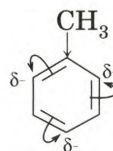
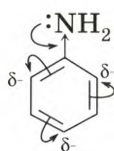
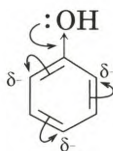
Ориентирующее действие заместителей

Из рассмотренных примеров следует, что место вступления в бензольное кольцо второго заместителя определяется природой первого заместителя.

На основании экспериментальных данных были установлены **правила ориентации** — закономерности, определяющие преимущественное направление вхождения второго заместителя в бензольное кольцо. Эти правила можно объяснить перераспределением π -электронной плотности в бензольном кольце под влиянием заместителей.

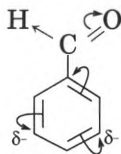
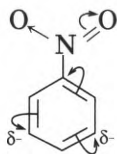
По своему ориентирующему действию заместители делят на две группы.

Ориентанты (заместители) первого рода обладают *электронодонорными свойствами*. Они смещают электронную плотность в сторону бензольного кольца, увеличивают её преимущественно в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-) и, следовательно, направляют второй заместитель в *орто*- и *пара*-положения бензольного кольца. К ориентантам первого рода относятся гидроксил ($-\text{OH}$), аминогруппа ($-\text{NH}_2$), алкильные радикалы ($-\text{CH}_3$ и др.), галогены:



Ориентанты первого рода, как правило, активируют бензольное кольцо, облегчают вступление второго заместителя. Исключение составляют галогены. Они, являясь ориентантами первого рода, затрудняют вступление второго заместителя.

Ориентанты (заместители) второго рода обладают *электроноакцепторными свойствами*. Они оттягивают электронную плотность от бензольного ядра в свою сторону и уменьшают её преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях. Поэтому второй заместитель направляется в *мета*-положение. Ориентантами второго рода являются нитрогруппа ($-\text{NO}_2$), альдегидная ($-\text{CHO}$) и карбоксильная ($-\text{COOH}$) группы:

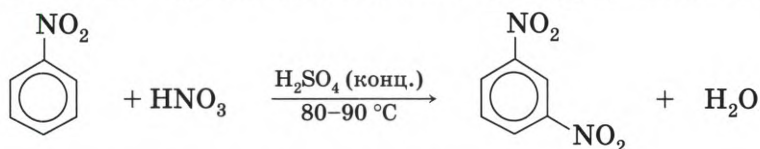




Эти заместители, в отличие от заместителей первого рода, дезактивируют бензольное кольцо, затрудняя вхождение второго заместителя.

Правила ориентации в бензольном кольце имеют большое практическое значение: они позволяют определить преимущественное направление реакции. Например, метилбензол (толуол), содержащий заместитель первого рода, нитруется в *орто*- и *пара*-положения (см. уравнение реакции на с. 138).

Нитробензол, содержащий заместитель второго рода, нитруется в *мета*-положение и при более высокой температуре, чем бензол:

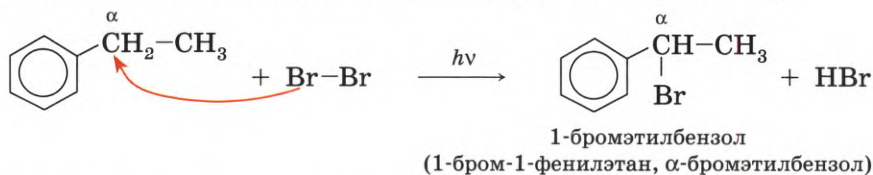


Реакции присоединения. Толуол вступает в такие же реакции присоединения, как и бензол (напишите уравнения реакций самостоятельно).

Реакции с участием боковой цепи

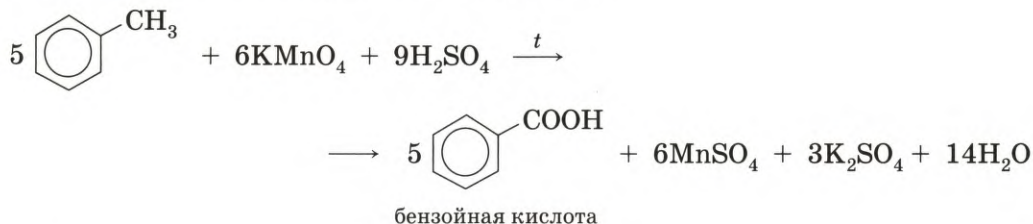
По химическим свойствам алкильные радикалы подобны алканам, но бензольное кольцо влияет на свойства алкильной группы. Оно оттягивает на себя электронную плотность атома углерода алкильного радикала. Атом углерода, в свою очередь, смещает в свою сторону электроны связей С–Н, которые в результате становятся более полярными и менее прочными по сравнению со связями С–Н в алканах, а атом водорода — более подвижным. В силу этого гомологи бензола вступают в реакции радикального замещения легче, чем алканы, и окисляются под действием окислителей, с которыми алканы не реагируют.

Галогенирование. В зависимости от условий атомы водорода могут замещаться как в бензольном кольце, так и в боковой цепи. Так, при нагревании и в особенности на свету идёт замещение атомов водорода в боковой цепи на атомы галогена, как и у алканов, по радикальному механизму. Влияние бензольного кольца на алкильный радикал приводит к тому, что при этих условиях *всегда* замещается водород у атома углерода, непосредственно связанного с бензольным кольцом (у α -атома углерода):

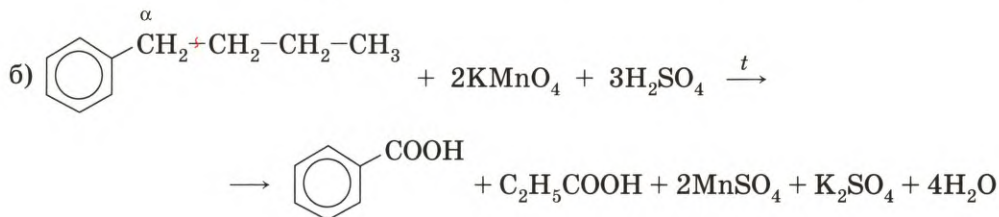
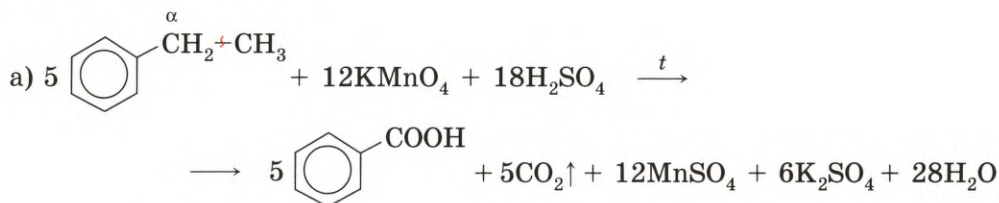


При дальнейшем бромировании можно получить α -дибромпроизводное.

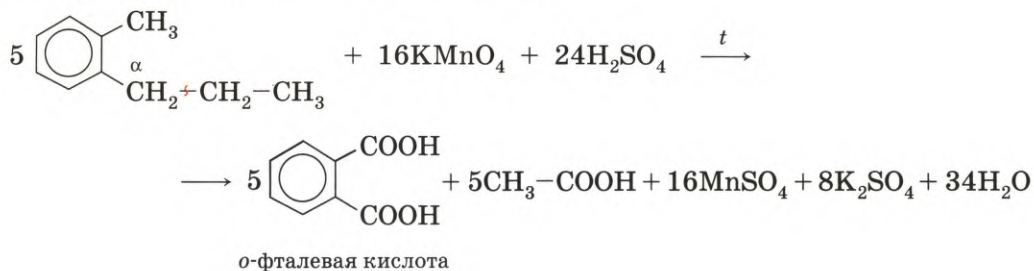
Неполное окисление. Гомологи бензола окисляются подкисленным раствором перманганата калия при нагревании (раствор постепенно обесцвечивается). При этом окислению подвергается боковая цепь по α -атому углерода, в толуоле — метильный радикал $-\text{CH}_3$ (с. 34):



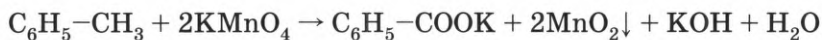
При окислении гомологов бензола с *одной боковой цепью* в молекуле образуется бензойная кислота. Состав же второго продукта окисления зависит от длины боковой цепи:



Если в молекуле *несколько боковых цепей*, то каждая из них окисляется по α -атому углерода до карбоксильной группы, и в результате образуются многоосновные ароматические кислоты:



В нейтральном растворе образуются соли карбоновых кислот:



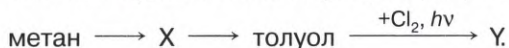
Реакция горения (полного окисления)

В кислороде гомологи бензола, как и сам бензол, горят с образованием оксида углерода(IV) и воды. Горение гомологов бензола описывается уравнением в общем виде:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как можно различить жидкости: бензол, гексен-1 и толуол? Напишите уравнения соответствующих реакций.
2. Составьте уравнения следующих превращений:



Назовите вещества X и Y.

- Т** 3. Как толуол, так и этилен реагируют с каждым из двух веществ, формулы которых

- | | |
|------------------------------------|----------------------------------|
| а) KMnO_4 и Cl_2 | в) HNO_3 и N_2 |
| б) HBr и Br_2 | г) O_2 и NaOH |

Напишите уравнения реакций толуола и этилена с этими веществами.

- Т** 4. Установите соответствие.

Реагирующие вещества

Продукт взаимодействия

- А) бромбензол и азотная кислота
Б) нитробензол и бром
В) бензол и хлорметан
Г) бензол и азотная кислота

- 1) нитроциклогексан
2) нитробензол
3) *n*-бромнитробензол
4) *m*-бромнитробензол
5) толуол

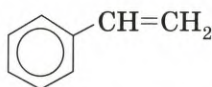
5. Напишите уравнения реакций: а) нитрования хлорбензола; б) хлорирования нитробензола.
6. Рассчитайте объём (н.у.) воздуха, который потребуется для полного сгорания 10,6 г 1,3-диметилбензола. Объёмная доля кислорода в воздухе составляет 21%.
7. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При полном сгорании этой смеси образуется 11,52 г воды. Определите массы веществ в исходной смеси.

8. Предельно допустимая концентрация паров толуола в воздухе рабочей зоны составляет 50 мг/м^3 . В производственном помещении площадью 200 м^2 с высотой потолка 4 м разлили 40 см^3 толуола (плотность $0,87 \text{ г/см}^3$). Определите концентрацию паров толуола в воздухе помещения. Превышена ли ПДК толуола в воздухе? Предложите способы снижения концентрации паров толуола в воздухе производственных помещений.

§ 22

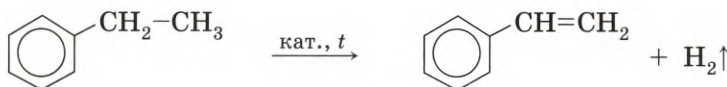
СТИРОЛ

Ароматические углеводороды могут содержать кратную связь в боковой цепи. Например:



винилбензол (стирол)

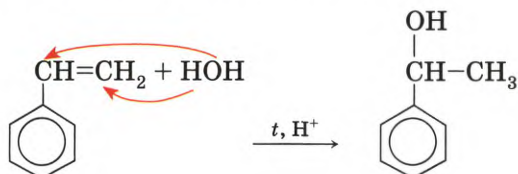
Стирол можно получить дегидрированием этилбензола:



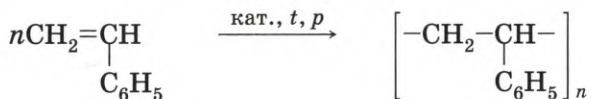
Он представляет собой бесцветную жидкость ($t_{\text{пл}} = -30,6^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 145,2^\circ\text{C}$) с приятным запахом. Хорошо растворяется в органических растворителях. **Стирол раздражает слизистые оболочки дыхательных путей и глаз.**

Стирол, в отличие от гомологов бензола, обладает рядом особых химических свойств, что обусловлено наличием двойной связи в боковой цепи. Стирол, как и алкены, вступает в реакции:

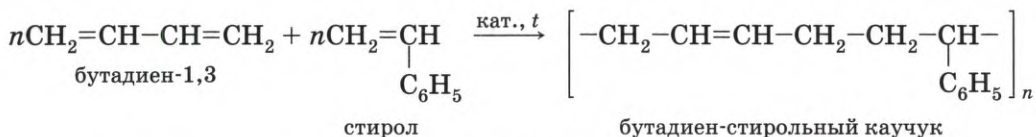
♦ **присоединения** — взаимодействует с водородом, галогеноводородами, галогенами (обесцвечивает бромную воду). Реакции гидрогалогенирования и гидратации идут по правилу Марковникова:



♦ **полимеризации с образованием полистирола:**

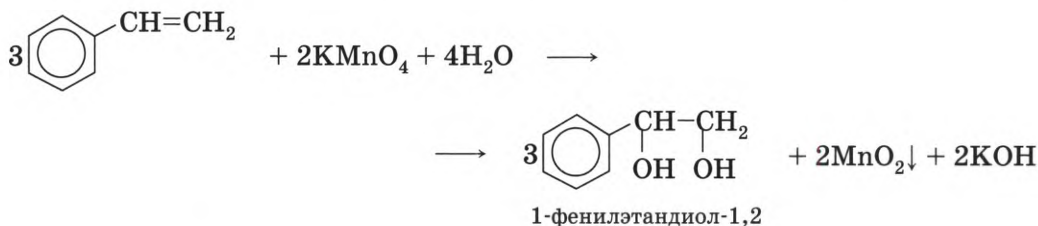


Его используют в качестве конструкционного материала, заменяющего металлы в машиностроении и приборостроении, для изготовления бытовой пластмассы. При совместной полимеризации стирола с бутадиеном-1,3 (**сополимеризация**) получают высококачественный синтетический *бутадиен-стирольный каучук*:

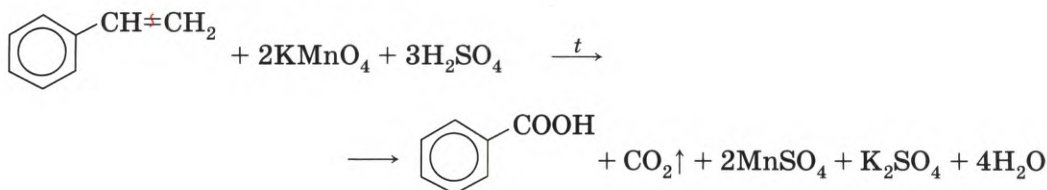


♦ **окисления** — обесцвечивает раствор перманганата калия.

Состав продуктов окисления стирола раствором перманганата калия зависит от *условий* реакции. При обычных условиях в нейтральной среде, как и при окислении алкенов, получается двухатомный спирт:



При нагревании в кислотной среде образуется бензойная кислота, как и в случае гомологов бензола:



Одним из главных выводов из всего изученного вами материала является то, что структурная формула углеводорода даёт возможность предсказать его важнейшие физические и химические свойства. С этой целью не-

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- 145

5. Ароматический углеводород неизвестного строения, имеющий 8 атомов углерода в молекуле, при взаимодействии с бромной водой образует дибромпроизводное, плотность паров которого по водороду 132. Определите строение ароматического углеводорода.
6. Смесь стирола и этилбензола обесцвечивает 240 г раствора брома в тетрахлорметане с массовой долей брома 20%. При нагревании такого же количества смеси с подкисленным раствором перманганата калия образуется 48,8 г кислоты. Вычислите количество вещества (моль) стирола и этилбензола в смеси.

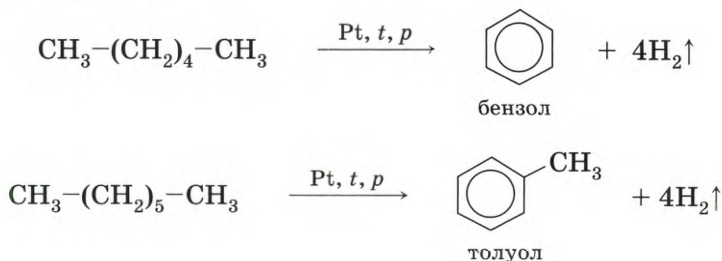
§ 23

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ

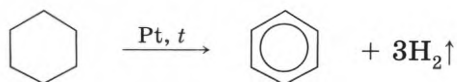
ПРОМЫШЛЕННЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В промышленности основными источниками ароматических углеводородов являются каменноугольная смола, которая получается при коксовании угля, и нефть. Бензол и его гомологи получают и синтетическим путём.

♦ **Дегидроциклизация алканов (с. 63).** При пропускании предельных углеводородов с неразветвлённой цепью, имеющих не менее шести атомов углерода в молекуле, над нагретым катализатором происходит циклизация алкана с выделением водорода. Например, из гексана получают бензол, а из гептана — толуол:

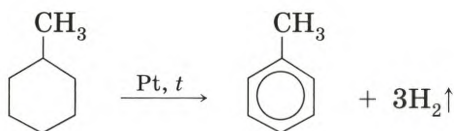


♦ **Дегидрирование циклоалканов.** При нагревании в присутствии катализатора (Pt или Pd) циклогексан превращается в бензол (с. 122):

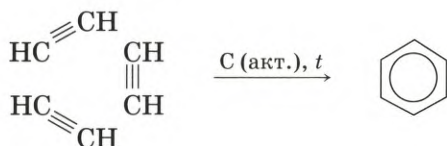


Этот метод получения бензола был разработан академиком Н.Д. Зелинским.

Производное циклогексана — метилциклогексан — при этих же условиях образует толуол:



♦ **Циклотримеризация ацетилена** (реакция открыта Н.Д. Зелинским и Б.А. Казанским). Бензол образуется при пропускании ацетилена над активированным углём при нагревании:

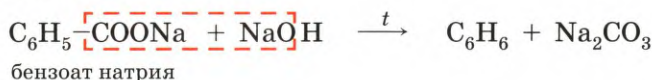


Николай Дмитриевич Зелинский
(1861—1953)

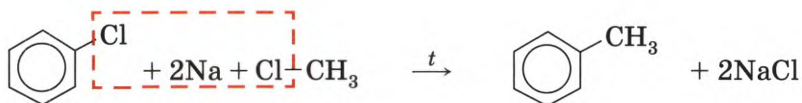
Русский химик-органик, академик. Проводил научные исследования в области химии гетероциклов, органического катализа, химии белков и аминокислот. Один из основоположников органического катализа и нефтехимии. Разработал метод получения бензола из циклогексана, создал угольный противогаз. Впервые в СССР начал (1932) работы по получению хлоропренового каучука. Один из организаторов Института органической химии АН СССР (ныне имени Зелинского РАН).

ЛАБОРАТОРНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

В лаборатории бензол можно получить сплавлением солей бензойной кислоты со щелочами:



Гомологи получают алкилированием бензола по реакции **Фриделя — Крафта** (с. 134) или **реакцией Вюрца — Фиттига** (взаимодействие натрия со смесью галогенбензола и галогеналкана):



ПРИМЕНЕНИЕ АРЕНОВ

Бензол — сырьё для получения красителей, лекарств, средств защиты растений, фенола, анилина, стирола и многих других органических веществ (рис. 37). Из широко используемых веществ на рисунке приведены только те, которые связывают арены с уже знакомыми вам классами соединений. О многих других соединениях, получаемых на основе аренов, вы узнаете при дальнейшем изучении органической химии.

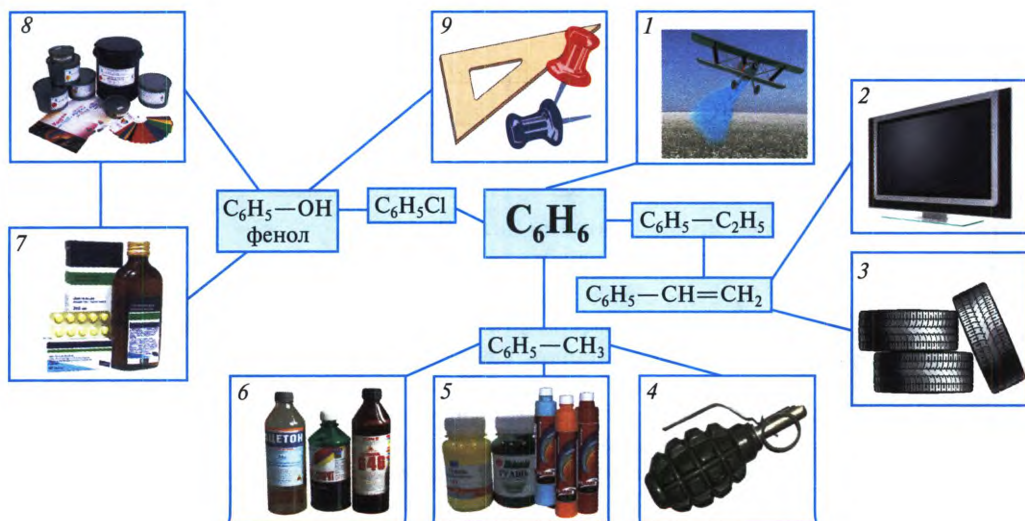
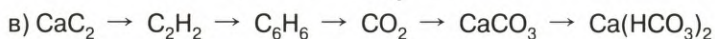
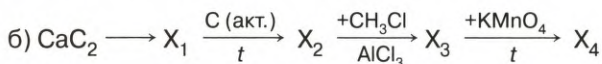
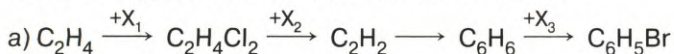


Рис. 37. Применение бензола, его гомологов и их производных для получения: 1 — средств для борьбы с вредными насекомыми и болезнями растений; 2, 9 — пластмасс; 3 — бутадиен-стирольного каучука; 4 — взрывчатых веществ; 5, 8 — красителей; 6 — растворителей; 7 — лекарств

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Предложите три способа получения толуола. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. Составьте уравнение реакции, с помощью которой можно отличить толуол от бензола.

2. Составьте уравнения следующих превращений:

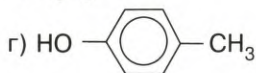
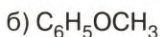
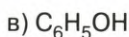
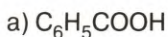


Назовите неизвестные вещества.

3. Даны хлор, бензол, толуол. Напишите уравнения четырёх возможных реакций между этими веществами, укажите условия их протекания и назовите образующиеся соединения.

4. Определите строение соединения состава C_8H_8 , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду и реагирует с хлороводородом, а при окислении даёт бензойную кислоту. Напишите уравнения описанных реакций и назовите все образующиеся вещества.

Т 5. Ароматическое соединение состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$, взаимодействуя с раствором гидроксида натрия, образует соль, сплавление которой с кристаллическим гидроксидом натрия даёт бензол. Формула этого вещества



Напишите уравнения реакций.

6. Рассчитайте массу *n*-гептана, который потребуется для получения толуола, чтобы выделившегося при этом водорода было достаточно для гидрирования 84 г гексена-1. Вычислите и массу образовавшегося при этом толуола.

7. Вычислите объём метана (н.у.), необходимого для двустадийного синтеза бензола массой 27,3 г, если выход продуктов на первой стадии составляет 50%, а на второй — 70%.

8. Выведите молекулярную формулу ароматического углеводорода, плотность паров которого по гелию равна 26,5. Составьте структурные формулы возможных его изомеров, назовите их и укажите число изомеров.

9. Напишите уравнения реакций: $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$

Вычислите, используя приведённую схему, объём природного газа с массовой долей метана 90%, необходимого для получения 3 моль нитробензола.

***** 10. **Проект.** Составьте наглядную схему «Применение аренов», в которой укажите области применения веществ и уравнения реакций, лежащих в основе каждого способа их применения.

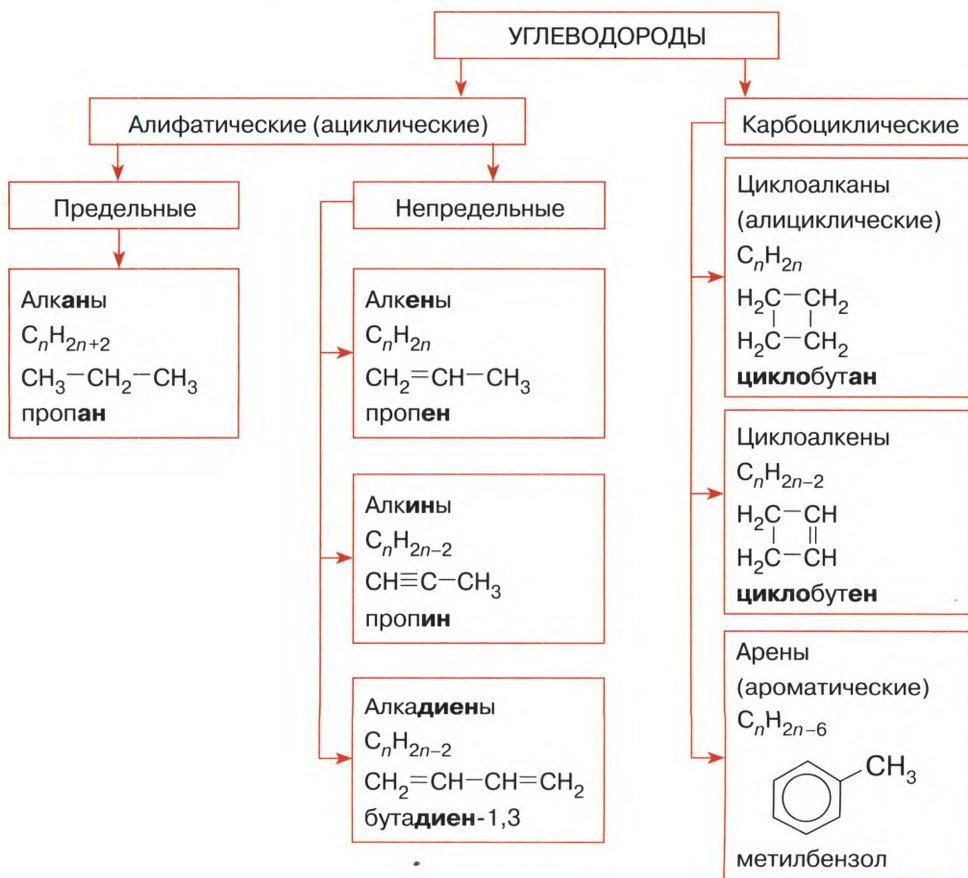
11. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «Академик Н.Д. Зелинский: создание противогаса и исследования в области нефтехимии».

КЛАССИФИКАЦИЯ И СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УГЛЕВОДОРОДОВ

Вы изучили несколько классов углеводородов. Их можно классифицировать по количественному составу и строению (схема 2).

Схема 2

Классификация углеводородов



В табл. 11 дан сравнительный обзор химических свойств углеводородов.

Между классами органических соединений, как и между классами неорганических веществ, существует *генетическая связь*: из веществ одного класса можно получить вещества другого класса (схема 3). Так, из предельных углеводородов получают непредельные, из ацетилена (алкин) — бензол (арен), непредельные углеводороды превращаются в предельные и т.д.

Таблица 11

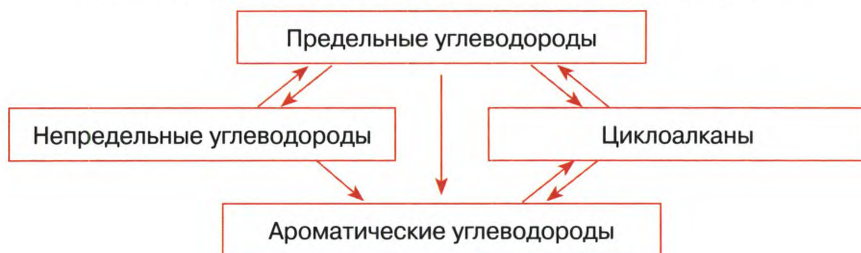
Сравнение химических свойств углеводородов

Тип химических реакций	Углеводороды		
	предельные	непредельные	ароматические
Замещение	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$	Возможно, но нехарактерно	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$
Присоединение	—	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ $\text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t, \text{Ni}} \text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow{p, t, \text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$
♦ в том числе: взаимодействие с бромной водой	—	Обесцвечивают бромную воду*	—
Термические превращения	$\text{CH}_4 \xrightleftharpoons{t} \text{C} + 2\text{H}_2$ $\text{C}_8\text{H}_{18} \xrightarrow{t} \text{C}_4\text{H}_{10} + \text{C}_4\text{H}_8$	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{t} 2\text{C} + \text{H}_2$	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{t} 6\text{C} + 3\text{H}_2$
Окисление: ♦ горение	Все углеводороды горят		
♦ раствором перманганата калия	—	Легко окисляются*	Окисляются только по боковой цепи

* Уравнения реакций смотрите в соответствующих параграфах.

Взаимные переходы между классами углеводов

Схема 3



Вам известно, что углеводороды можно получить из неорганических веществ и наоборот. Следовательно, между всеми веществами природы — неорганическими и органическими — существует единство и генетическая связь. В этом вы будете убеждаться по мере дальнейшего изучения органической химии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. На примере углеводов укажите причины многообразия органических веществ. Приведите уравнения реакций, иллюстрирующих взаимопревращения углеводов, указанные стрелками на схеме 3.

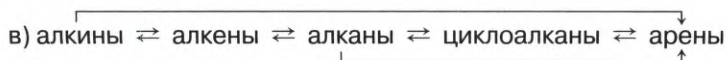
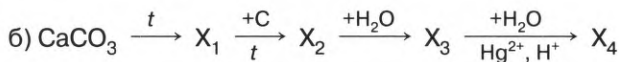
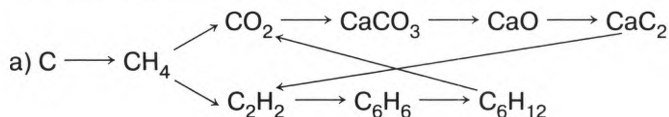
Т 2. Углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода находятся в sp^2 -гибридном состоянии, это

- а) пропен в) этилбензол д) стирол
б) бензол г) метилбензол е) бутadiен-1,3

Т 3. Бром при обычных условиях в отсутствие катализатора реагирует с каждым из веществ

- а) стирол б) бензол в) этин г) толуол д) циклогексан е) иодид калия
Напишите уравнения реакций брома с выбранными веществами.

4. Составьте уравнения следующих превращений, назовите вещества X_1 — X_4 :



Для чего нужно уметь устанавливать генетическую связь между классами веществ?

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

II

Атомы водорода в углеводородах могут быть замещены на атомы или группы атомов, называемые функциональными группами.

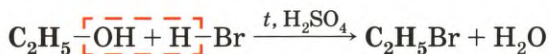
Функциональная группа — это атом или группа атомов, определяющая характерные химические свойства данного класса органических соединений.

Таковыми заместителями могут быть атомы галогенов, группы атомов, содержащие кислород, азот, углерод, например:

$-\text{OH}$	$-\text{NO}_2$	$-\text{COOH}$	$-\text{NH}_2$
гидроксильная группа (в спиртах)	нитрогруппа (в нитросоединениях)	карбоксильная группа (в кислотах)	аминогруппа (в аминах)

Присутствие той или иной функциональной группы определяет принадлежность вещества к какому-либо классу органических соединений. Так, различные соединения, например CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, принадлежат к классу спиртов и обладают одинаковыми свойствами, поскольку все они содержат гидроксильную группу $-\text{OH}$.

Во многих реакциях участвуют только функциональные группы, а углеводородные радикалы (R) переходят в молекулы продуктов не изменяясь, например:



Глава 4

Галогенопроизводные и гидроксильные производные углеводов

В данной главе рассмотрим галогенопроизводные углеводов, а также гидроксильные производные ациклических углеводов (спирты) и ароматических углеводов. Гидроксильные производные ароматических углеводов разделяют на две группы: **фенолы** и **ароматические спирты**.

ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные — это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на атомы галогенов.

КЛАССИФИКАЦИЯ И СТРОЕНИЕ

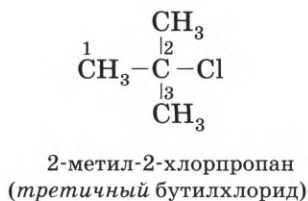
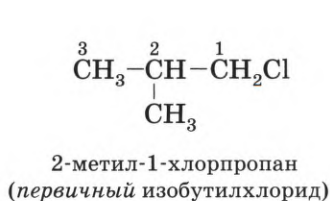
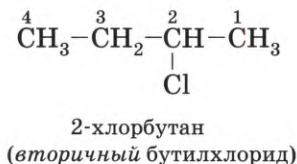
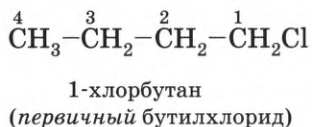
В зависимости от *природы углеводорода*, от которого они происходят, галогенопроизводные могут быть **предельными, непредельными, ароматическими**.

В зависимости от *числа атомов галогена* в молекуле различают **моно-, ди-, три- и полигалогенопроизводные**.

Рассмотрим некоторые *особенности* галогенопроизводных.

1. Для этих веществ, кроме изомерии углеродного скелета и изомерии положения кратной связи, характерна ещё изомерия положения функциональной группы — атома галогена.

В зависимости от того, с каким атомом углерода связан галоген, различают **первичные, вторичные и третичные** галогенопроизводные. Например:



2. Связь С–Г (углерод—галоген) более полярна, чем связь С–Н, поэтому галогенопроизводные легче, чем углеводороды, вступают в химические реакции. Вследствие этого они часто служат исходными веществами для синтеза других органических соединений.

3. При переходе от фтора к иоду уменьшается энергия связи С–Г и сильно возрастает её поляризуемость (табл. 12). Эти изменения приводят к повышению реакционной способности галогенопроизводных:

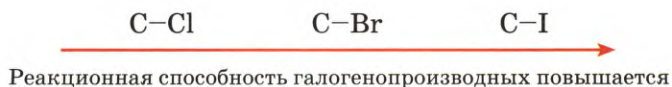


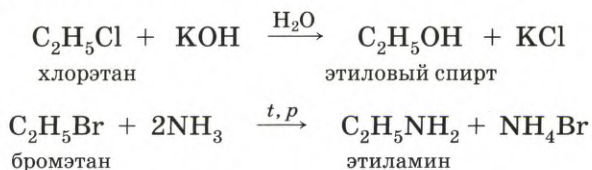
Таблица 12

**Энергия и поляризуемость химической связи C—Г
в галогенопроизводных углеводов**

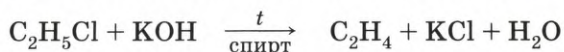
Связь	Формула соединения	Энергия связи, кДж/моль	Поляризуемость, см ³
C—H	C ₂ H ₆	415	1,7
C—F	C ₂ H ₅ F	510	1,4
C—Cl	C ₂ H ₅ Cl	392	6,5
C—Br	C ₂ H ₅ Br	328	9,4
C—I	C ₂ H ₅ I	265	14,6

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Галогеналканы легко вступают в реакции **нуклеофильного замещения**. Это связано с тем, что связь C—Г полярна. Атом углерода, связанный с галогеном, приобретает частичный положительный заряд (C^{δ+}→Г^{δ-}) и поэтому легко атакуется нуклеофилами. В результате он замещается на другие функциональные группы. Так происходит превращение галогеналканов, например, в спирты и амины:



Галогеналканы также легко вступают в реакции **отщепления (элиминирования)**. Эти реакции протекают в спиртовом растворе щёлочи при нагревании. При этом, как вам уже известно, образуются алкен и галогеноводород, который реагирует с гидроксидом калия, образуя соль и воду (с. 92):



Дигалогенопроизводные взаимодействуют с металлами — цинком, магнием (с. 93).

МЕЗОМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ

Химическая активность галогенопроизводных зависит от природы радикала. Наиболее активны галогеналканы (например, хлорэтан $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$), малоактивны галогеналкены, в молекулах которых атом галогена находится у двойной связи (например, хлорэтен $\text{CH}_2=\text{CHCl}$), и галогенарены, в молекулах которых атом галогена соединён с бензольным кольцом (хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$).

Невысокая активность галогеналкенов объясняется перекрыванием p -орбитали атома галогена (хлора), имеющего неподелённую электронную пару, с p -орбиталью атома углерода при двойной связи. В результате возникает *единая π -система*. В таком случае говорят, что атом галогена сопряжён с соседней двойной связью (рис. 38).

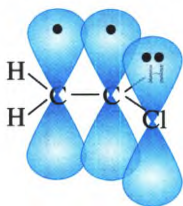
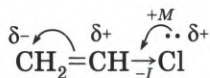


Рис. 38. Сопряжение p -орбиталей атомов хлора и углерода

Поскольку на p -орбитали атома хлора два электрона, а на каждой из p -орбиталей атомов углерода по одному, электронная плотность в π -системе смещается от атома хлора в сторону двойной связи и далее ко второму атому углерода. В результате атом хлора приобретает частичный положительный заряд, а второй атом углерода — частичный отрицательный:



Смещение электронной плотности π -связей или неподелённых электронных пар отдельных атомов (O, N, галоген) в сопряжённых системах называют **мезомерным эффектом** или **эффектом сопряжения (M)**.

Мезомерный эффект, в отличие от индуктивного эффекта, передаётся по цепи сопряжённых связей без ослабления.

В структурных формулах его показывают изогнутой стрелкой, направленной от π -связи к атому углерода или от неподелённых электронных пар отдельных атомов (O, N, галоген) к σ -связи этого атома с атомом углерода.

Мезомерный эффект, как и индуктивный, может быть положительным и отрицательным.

Положительным мезомерным эффектом ($+M$ -эффектом) обладают атомы или группы, содержащие атомы с неподелёнными электронными парами — электронодоноры. Они способны к частичной или полной передаче пары электронов в общую сопряжённую систему. К ним относятся галогены, гидроксогруппа $-\ddot{\text{O}}\text{H}$, аминогруппа $-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$.

Отрицательным мезомерным эффектом ($-M$ -эффектом) обладают электроноакцепторные группы, содержащие двойную связь. Они смещают электронную плотность в свою сторону. Это нитрогруппа $-\text{NO}_2$, альдегидная $-\text{CHO}$ и карбоксильная $-\text{COOH}$ группы (с ними вы познакомитесь позже).

Мезомерный эффект атомов или групп атомов может совпадать по знаку с индуктивным эффектом, но может иметь и противоположный знак. Например, атом хлора в молекуле хлорэтена проявляет отрицательный индуктивный эффект и положительный мезомерный эффект.

Как и атомы галогенов, гидроксильная группа $-\text{OH}$ и аминогруппа $-\text{NH}_2$ обладают отрицательным индуктивным и положительным мезомерным эффектами. Заместители, не имеющие неподелённых электронных пар, например алкильные радикалы $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ и др., мезомерным эффектом не обладают.

В галогенаренах также имеет место перекрывание p -орбитали атома галогена с π -электронным облаком бензольного кольца (рис. 39). Это приводит к увеличению прочности связи $\text{C}-\text{Г}$, поэтому замещение галогена в галогенаренах идёт только в жёстких условиях.

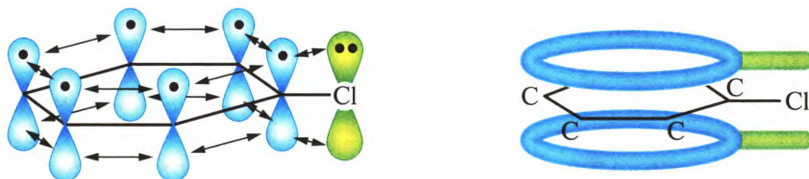
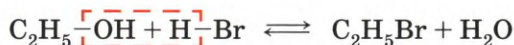


Рис. 39. Распределение электронной плотности в галогенаренах

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Галогенопроизводные образуются в ходе различных реакций: при действии галогенов (хлора или брома) на алканы (см. § 8), присоединении галогеноводородов к алкенам (см. § 12) и алкинам (см. § 17), введении галогенов в ядро и боковую цепь ароматических углеводородов (см. § 20, 21). Их можно получать также при обмене некоторых функциональных групп на атом галогена:



ПРИМЕНЕНИЕ

Хлор- и фторпроизводные алкенов являются исходными веществами — мономерами — для получения полимерных материалов. Например, ви-

нилхлорид $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$ — сырьё для получения поливинилхлорида (ПВХ), который нашёл широкое применение, так как обладает ценными свойствами. При обычной температуре поливинилхлорид — твёрдый материал, он заменяет свинец и нержавеющую сталь при изготовлении химической аппаратуры, труб. Под действием пластификатора он становится мягким. Поливинилхлорид используют для изготовления декоративных плиток, транспортёрных лент, защитной спецодежды, переплётов книг, предметов домашнего обихода.

Тетрафторэтилен $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ используют для получения фторопласта (тефлона). Полимер отличается крайней инертностью, что объясняется высокой прочностью связи $\text{C}-\text{F}$. На него не действуют практически никакие химические реактивы, поэтому тефлоном покрывают металлы, стекло, фарфор, керамику. Покрывают изделия от коррозии и позволяют хранить агрессивные вещества, не опасаясь их загрязнения продуктами взаимодействия с материалом, из которого изготовлена тара. Тефлон используют для изготовления уплотнительных деталей и химически стойких изделий.

Полихлорированные соединения растворяют жиры и масла. Это свойство позволяет использовать их для химической чистки одежды, снятия заводской смазки с различных деталей и т.д.

Галогеналканы используют в качестве хладагентов. Наиболее широко применяют фторпроизводные алканов, называемые в технике **фреонами**. Легко сжижаясь при повышении давления, фреоны столь же легко испаряются при его понижении. Это свойство позволяет использовать их в холодильных установках и аэрозольных пульверизаторах.

Некоторые хлорпроизводные применяют для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур. Например, для уничтожения вредных насекомых в сельском хозяйстве и быту применяют такие инсектициды, как гек-

сахлоран (гексахлорциклогексан) $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, дихлофос $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{P}(\text{O})(\text{OCH}_3)-\text{O}-\text{CH}=\text{CCl}_2$.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Для наркоза вместо применяемого ранее хлороформа CHCl_3 , продукты разложения которого ядовиты, в настоящее время используют 1-бром-2,2,2-трифтор-1-хлорэтан (наркотан). Напишите его структурную формулу.
2. Напишите структурные формулы трёх-четырёх изомеров состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ и назовите их.

3. Составьте уравнения реакций пропилена и 3,3,3-трифторпропена-1 с бромоводородом. Обе ли реакции протекают по правилу Марковникова?
 4. Составьте уравнения следующих превращений:
 - а) известняк → оксид кальция → карбид кальция → ацетилен → бензол → гексахлоран
 - б) $C_2H_2 \xrightarrow{C(акт.), t} X_1 \xrightarrow{C_2H_5Cl, FeCl_3} X_2 \xrightarrow{Cl_2, h\nu} X_3 \rightarrow \text{стирол} \rightarrow \text{полистирол}$
 5. Из каких дигалогенпроизводных действием цинка можно получить:
 - а) бутен-2; б) циклобутан; в) метилциклопропан?Напишите уравнения реакций.
 - Т** 6. Верны ли следующие суждения о хлорметане?
 - А. Под действием водного раствора щёлочи образует спирт.
 - Б. Под действием спиртового раствора щёлочи образует алкен.
 - а) Верно только А
 - б) Верно только Б
 - в) Оба суждения верны
 - г) Оба суждения неверны
 7. Фторпроизводное этилена содержит 24% углерода. Плотность этого соединения по водороду равна 50. Выведите формулу этого соединения и составьте уравнение реакции его полимеризации.
 8. Рассчитайте объём хлороводорода, необходимого для реакции с ацетиленом, полученным из 3 м³ природного газа (объёмная доля метана в нём 98%), чтобы получить винилхлорид с выходом 90%.
- ★
9. Проанализировав дополнительные источники информации, подготовьте сообщение о влиянии фреонов на озоновый слой Земли.

§ 26

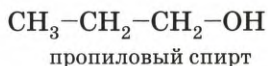
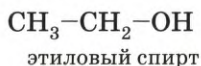
СПИРТЫ

Спирты — это производные углеводов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу —OH .

КЛАССИФИКАЦИЯ СПИРТОВ

Спирты классифицируют по нескольким признакам:

1. По характеру углеводородного радикала:
♦ **предельные** (производные алканов)



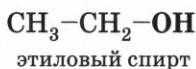
♦ **непредельные** (производные алкенов и других ненасыщенных углеводородов)



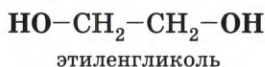
Гидроксильная группа не может быть связана с тем атомом углерода, который образует кратную связь.

2. По числу гидроксильных групп:

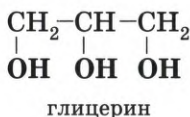
♦ **одноатомные**



♦ **двухатомные (гликоли)**



♦ **трёхатомные**



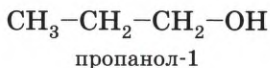
Спирты, содержащие несколько групп $-\text{OH}$, объединяют общим названием **многоатомные спирты**.



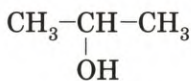
С одним атомом углерода может быть связана только одна гидроксильная группа.

3. По месту положения гидроксильной группы:

♦ **первичные** (гидроксильная группа связана с первичным атомом углерода)

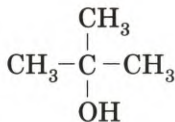


♦ **вторичные** (гидроксильная группа связана со вторичным атомом углерода)



пропанол-2

♦ **третичные** (гидроксильная группа связана с третичным атомом углерода)



2-метилпропанол-2

НОМЕНКЛАТУРА, ИЗОМЕРИЯ И СТРОЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Предельные одноатомные спирты — это производные предельных углеводородов, в молекулах которых один атом водорода замещён на гидроксильную группу.

Общая формула веществ этого ряда:

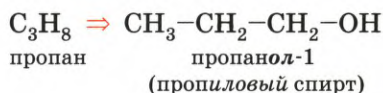


Номенклатура

По *систематической номенклатуре* название спирта образуют от названия соответствующего предельного углеводорода с добавлением суффикса **-ол**. Цифрой указывают номер атома углерода, с которым связан гидроксил. Нумерацию углеродной цепи начинают с того конца, к которому ближе расположена гидроксильная группа.

Тривиальное название спирта образуется из названия углеводородного радикала, выраженного прилагательным, и слова «спирт».

Например:



В табл. 13 приведены систематические и тривиальные названия первых шести членов гомологического ряда предельных одноатомных спиртов.

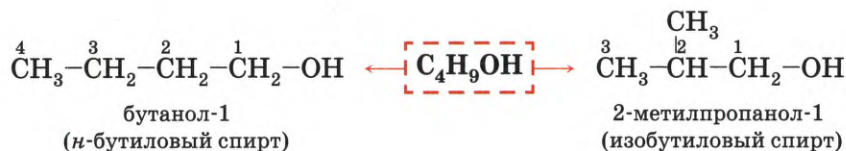
Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов

Структурная формула	Название	
	систематическое	тривиальное
$\text{CH}_3\text{—OH}$	Метанол	Метиловый спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	Этанол	Этиловый спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пропанол-1	Пропиловый спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Бутанол-1	Бутиловый спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Пентанол-1	Пентиловый (амиловый) спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$	Гексанол-1	Гексиловый спирт

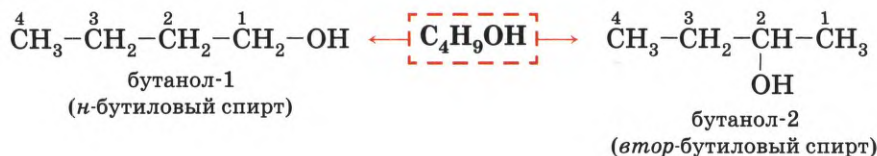
Изомерия

Для предельных одноатомных спиртов характерны все разновидности структурной изомерии.

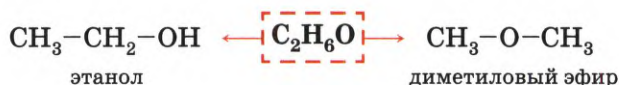
♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с бутанола $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$):



♦ Изомерия положения функциональной группы —OH (начиная с пропанола $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$):



♦ Межклассовая изомерия (спирты изомерны простым эфирам R—O—R или $\text{R}_1\text{—O—R}$):



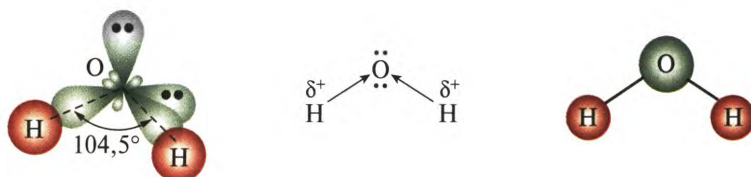
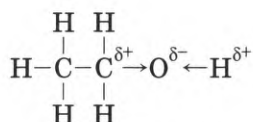


Рис. 40. Угловое строение молекулы воды

Строение молекул

Наличие в молекуле спирта более электроотрицательного по сравнению с углеродом и водородом атома кислорода приводит к смещению электронной плотности в его сторону. В результате атом кислорода приобретает частичный отрицательный заряд, а атомы углерода и водорода — частичные положительные заряды:



Поэтому ковалентные связи С–О и О–Н в молекуле спирта *полярны*, причём полярность связи О–Н больше полярности связи С–О вследствие большей разности значений электроотрицательности кислорода и водорода.

За счёт смещения электронной плотности атом водорода гидроксильной группы более подвижен по сравнению с атомами водорода, входящими в углеводородный радикал. Это приводит к появлению у спиртов очень слабых кислотных свойств и способности вступать в реакцию замещения.

Пространственное строение молекулы спирта, например метанола, сходно с пространственным строением молекулы воды. Молекула воды, как вам известно, имеет угловую форму, атом кислорода в молекуле воды находится в состоянии sp^3 -гибридизации (рис. 40). А молекулу спирта можно представить как продукт замещения одного из атомов водорода в молекуле воды на углеводородный радикал (рис. 41).

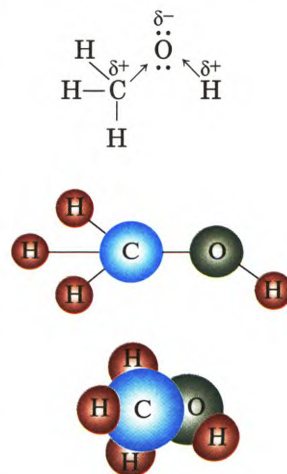


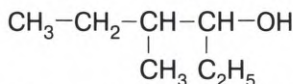
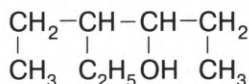
Рис. 41. Строение молекулы метилового спирта

Итак:

- ♦ атомы углерода и кислорода в молекулах спиртов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации;
- ♦ все связи между атомами в молекуле предельного спирта — это σ -связи;
- ♦ спирты представляют собой полярные соединения.

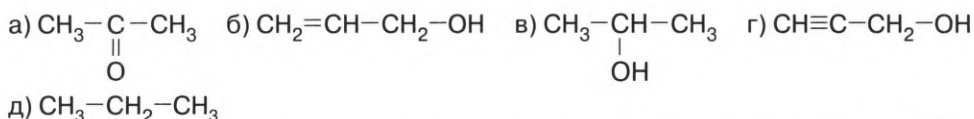
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните взаимное влияние радикала и функциональной группы в молекуле спирта.
2. Назовите по заместительной систематической номенклатуре спирты:



3. Составьте структурные формулы 2-метилбутанола-2; 2,3,4-триметилпентанола-2; 2-метил-1-хлорпропанола-1.
4. Составьте структурную формулу *n*-пентанола, а также формулы всех изомеров этого вещества. Назовите вещества, укажите виды изомерии.

- Т** 5. Все атомы углерода и кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации в соединениях



6. Органическое соединение, в котором массовая доля углерода равна 64,9%, кислорода — 21,6%, водорода — 13,5%, имеет относительную плотность паров по воздуху 2,55. Определите молекулярную формулу вещества, составьте формулы возможных изомеров и назовите их по систематической номенклатуре.

- ***
7. **Проект.** Составьте схему классификации спиртов с примерами. Укажите признаки классификации.

§ 27

СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Предельные одноатомные спирты от CH_3OH до $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{OH}$ — жидкости, а высшие (начиная с $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$) — твёрдые вещества. Метанол, этанол и пропанол-1 имеют специфический алкогольный запах, другие жидкие спирты обладают удушливым, неприятным запахом. Высшие спирты запаха не имеют.

Физические свойства некоторых первичных спиртов с нормальной цепью приведены в табл. 14.

Таблица 14

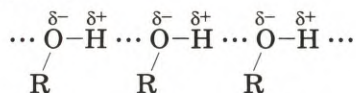
**Состав и физические свойства
некоторых предельных одноатомных спиртов**

Молекулярная формула	Температура, °C		Растворимость в воде (при 20 °C)	Агрегатное состояние при обычных условиях
	плавления	кипения		
CH ₃ OH	–98	65	Неограниченная	Жидкость
C ₂ H ₅ OH	–117	78	»	»
C ₃ H ₇ OH	–127	97	»	»
C ₄ H ₉ OH	–80	118	10 г на 100 г H ₂ O	»
C ₅ H ₁₁ OH	–79	138	2,7 г на 100 г H ₂ O	»

Сравнение физических свойств спиртов (см. табл. 14) со свойствами углеводов близкой молекулярной массы (см. табл. 7 на с. 53) показывает ряд различий. В отличие от углеводов спирты:

- ♦ не являются газообразными веществами; даже первый член гомологического ряда — метанол — жидкость;
- ♦ имеют более высокие температуры плавления и кипения;
- ♦ могут растворяться в воде — низшие спирты (метанол, этанол, пропанол) растворяются неограниченно.

Отличительные особенности спиртов обусловлены наличием полярной гидроксильной группы и способностью молекул спиртов образовывать межмолекулярные водородные связи. На атоме водорода гидроксильной группы имеется частичный положительный заряд, поэтому он может взаимодействовать с атомом кислорода другой молекулы, у которого есть неподелённая электронная пара. Образуется межмолекулярная связь, которую называют водородной связью:

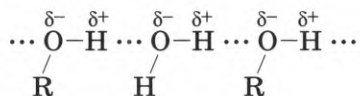


Водородная связь — это связь, которая образуется между положительно заряженным атомом водорода одной молекулы и отрицательно заряженным атомом сильно электроотрицательного элемента другой молекулы.

В результате образования водородных связей молекулы спирта ассоциированы (объединены), что обуславливает более высокие температуры кипения спиртов по сравнению с углеводородами, так как на разрыв этих связей требуется дополнительная энергия. Поэтому в отличие от алканов, которые

являются газами, спирты с равной или близкой молекулярной массой представляют собой жидкости.

Водородные связи образуются не только между молекулами спирта, но и между молекулами спирта и воды:



Вследствие этого низшие спирты смешиваются с водой в любых соотношениях. С увеличением числа атомов углерода в радикале растворимость спиртов в воде понижается, что обусловлено влиянием неполярного радикала.

Спирты — *хорошие растворители*. Они растворяют как полярные, так и неполярные соединения. Наличие в молекулах полярных гидроксильных групп позволяет спиртам растворять, например, гидроксиды натрия и калия. Неполярный алкильный радикал обеспечивает растворимость в спиртах таких соединений, как углеводороды.

Этанол образует с водой *azeotropic mixture*, содержащую 95,5% спирта и 4,5% воды. При перегонке такой смеси образуется конденсат того же состава, что и исходный раствор, поэтому азеотропные смеси называют *неразделяющимися*. Остаточную воду из смеси можно удалить лишь химическим путём, используя в качестве осушителя негашёную известь CaO или безводный сульфат меди CuSO₄. Так получают абсолютный, или безводный, спирт.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства спиртов обусловлены наличием функциональной группы —OH и полярностью связи C—O, поэтому для спиртов характерны реакции, которые протекают с разрывом связей O—H и C—O.

Спирты — *неэлектролиты*. Они не обладают ярко выраженными основными или кислотными свойствами, *не изменяют окраску индикаторов*.

Реакции с разрывом связи O—H

Слабые кислотные свойства. Спирты реагируют с щелочными и щёлочно-земельными металлами с образованием солей — *алкоголятов* (реакция протекает только в безводной среде). Например, при взаимодействии этилового спирта с натрием образуется *этилат натрия*, который представляет собой твёрдое вещество белого цвета:



Эта реакция идёт значительно медленнее, чем реакция натрия с водой.

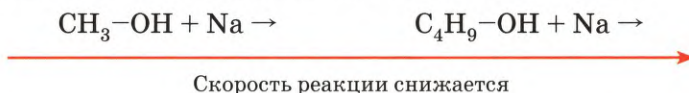
В присутствии воды алкоголяты металлов разлагаются (гидролизуются):



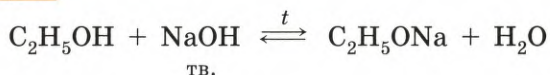
Эта реакция свидетельствует о том, что спирты проявляют более слабые кислотные свойства, чем вода.

Уменьшение кислотных свойств спиртов по сравнению с водой можно объяснить влиянием углеводородного радикала. Обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффект), алкильный радикал повышает электронную плотность на атоме кислорода. Вследствие этого кислород слабее притягивает к себе электроны связи O–H, и эта связь становится менее полярной, а атом водорода — менее подвижным, чем в молекуле воды.

Чем больше атомов углерода в радикале спирта, тем больше он влияет на функциональную группу, снижая полярность связи O–H:

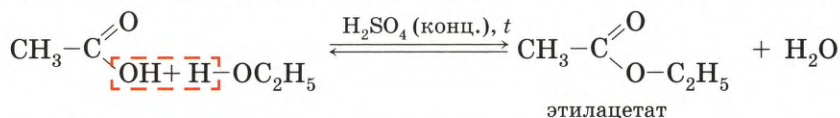


Спирты не реагируют с растворами щелочей, но с твёрдыми щелочами они взаимодействуют:

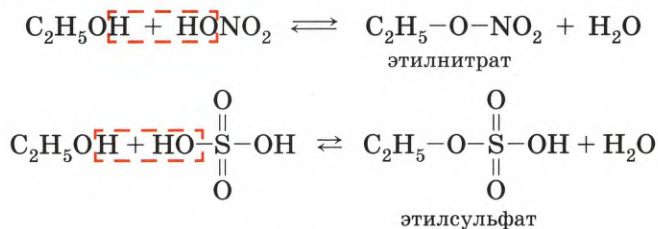


Таким способом в промышленности получают этилат натрия.

Реакция этерификации. Спирты вступают в реакцию этерификации — взаимодействуют с органическими и неорганическими кислотами с образованием сложных эфиров. Реакция этерификации органических кислот идёт в присутствии катализаторов — сильных неорганических кислот — и является обратимой. Например, при взаимодействии этилового спирта с уксусной кислотой образуется этиловый эфир уксусной кислоты (этилацетат):



С азотной кислотой этанол образует этиловый эфир азотной кислоты, с серной кислотой получается этиловый эфир серной кислоты:



Реакция этерификации обратима.

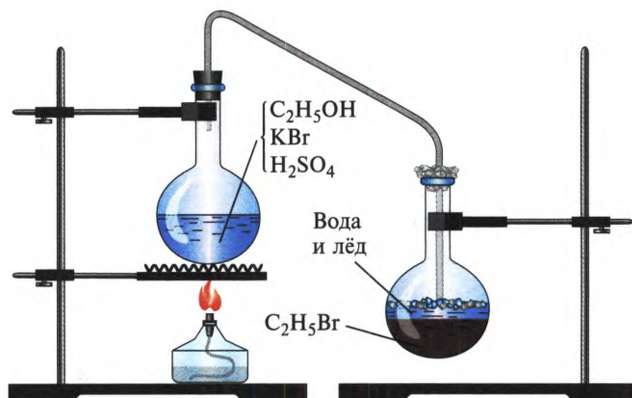
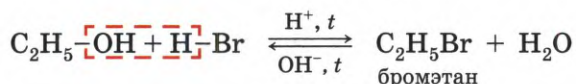


Рис. 42. Получение бромэтана из этилового спирта

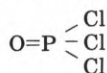
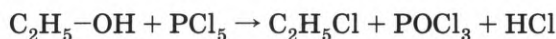
Реакции с разрывом связи C—O

Спирты взаимодействуют с **галогеноводородами**. Например, если в колбу налить смесь этилового спирта с концентрированной серной кислотой и добавить бромид калия или бромид натрия (для образования бромоводорода), затем её закрыть пробкой с воздушным холодильником, конец которого опущен в колбу-приёмник со смесью льда и воды, то при нагревании смеси можно наблюдать поступление в приёмник тяжёлой маслянистой жидкости (рис. 42). Продукт реакции — галогеналкан:



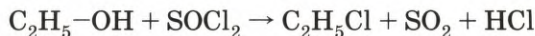
Эта реакция обратима. Чтобы повысить выход галогеналкана, в систему вводят избыток галогеноводорода либо осуществляют реакцию в присутствии водоотнимающих средств (концентрированной серной кислоты). Замещение гидроксильной группы спиртов на галоген — удобный способ получения галогеналканов, многие из которых применяют как растворители.

Галогеналканы часто получают действием на спирты галогенидов фосфора(V):



хлорангидрид
фосфорной кислоты

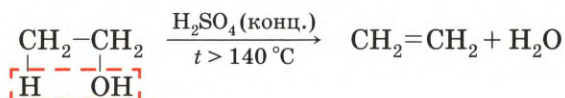
или действием хлорангидридов серной (SO_2Cl_2) или сернистой (SOCl_2) кислот:



Реакции дегидратации

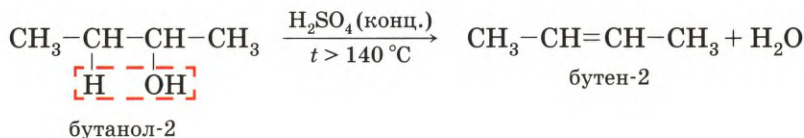
Отщепление молекул воды происходит при нагревании спирта с концентрированной серной кислотой (водоотнимающее средство). В зависимости от условий возможна межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация.

Внутримолекулярная дегидратация — отщепление молекулы воды от *одной* молекулы спирта (реакция элиминирования). Эта реакция протекает при нагревании смеси до температуры выше 140°C с *избытком серной кислоты*. Продуктом реакции является алкен:

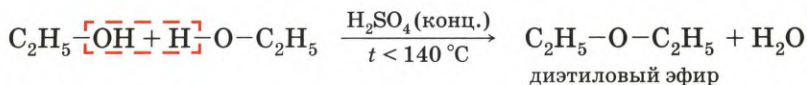


Первый член гомологического ряда спиртов — метанол — *не вступает* в реакцию внутримолекулярной дегидратации.

Дегидратация вторичных и третичных спиртов происходит по правилу Зайцева:



Межмолекулярная дегидратация — отщепление молекулы воды от *двух* молекул спирта. Реакция протекает при нагревании смеси до 140°C с *избытком спирта*. В результате межмолекулярной дегидратации спирта образуется *простой эфир* (с. 235):



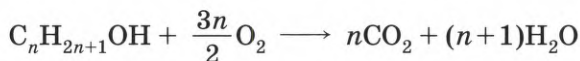
Реакции окисления

Горение. Спирты как вещества, содержащие в своём составе углеводородный радикал, проявляют свойства, которые присущи и углеводородам.

К ним прежде всего относится реакция горения. Спирты горят на воздухе бледно-голубым пламенем с выделением большого количества теплоты:

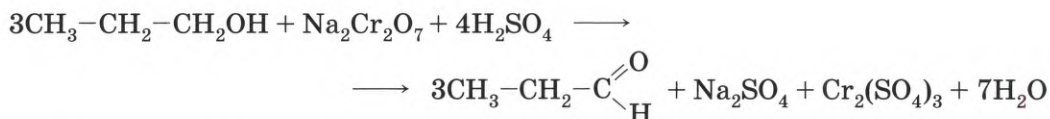


Горение предельных одноатомных спиртов выражает уравнение в общем виде:



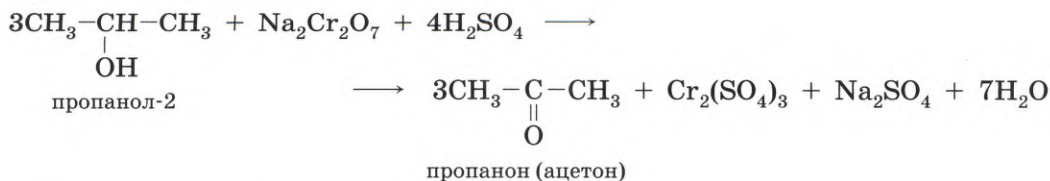
Неполное окисление. Спирты окисляются такими окислителями, как дихромат натрия, перманганат калия и др. При этом происходит одновременный разрыв связи О—Н и связи С—Н у атома углерода, связанного с гидроксильной группой.

Метанол окисляется до **углекислого газа**, а **первичные спирты** — до **альдегидов**. Так, при взаимодействии этилового спирта с дихроматом натрия в кислотной среде оранжевая окраска ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ исчезает и появляется сине-фиолетовая окраска ионов Cr^{3+} :



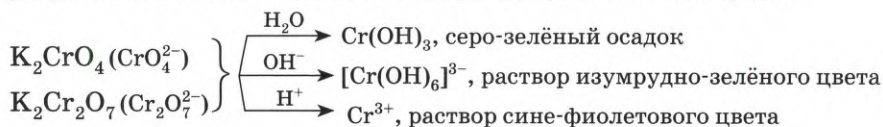
Изменение окраски позволяет обнаружить спирт в очень низких концентрациях (следовые количества). На этом основано использование в некоторых странах трубки с дихроматом натрия для контроля состояния водителей автотранспорта. Если при выдыхании воздуха в трубку оранжевая окраска сменяется сине-фиолетовой, значит, выдыхаемый воздух содержит пары этанола и продуктов его окисления.

Вторичные спирты окисляются до **кетонов**:



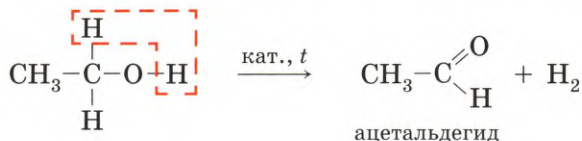
Для **третичных спиртов** данная реакция не характерна.

* Продукты восстановления соединений хрома(VI) в различных средах



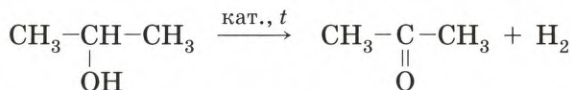
Дегидрирование. К реакциям окисления можно отнести и дегидрирование спиртов. Реакция протекает при нагревании спиртов над металлическим катализатором (Cu, Pt, Pd и др.).

При дегидрировании **первичных спиртов** образуются **альдегиды**:



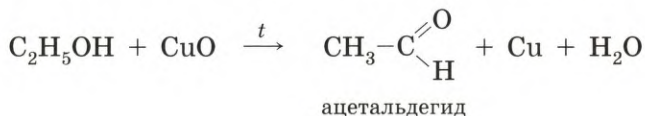
В организме человека этот процесс происходит под действием фермента алкогольдегидрогеназы.

При дегидрировании **вторичных спиртов** образуются **кетоны**:

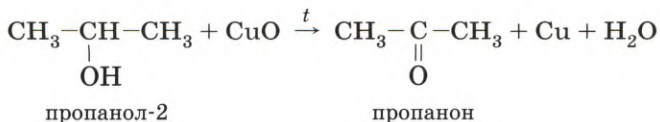


Третичные спирты не дегидрируются.

Окисление оксидом меди(II). Эта реакция служит **качественной реакцией на спирты**. Раскалённую медную проволоку, покрытую оксидом меди(II) (чёрного цвета), опускают, например, в этанол. Проволока становится блестящей, и появляется специфический запах ацетальдегида:



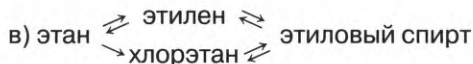
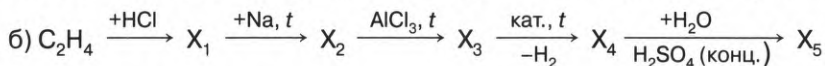
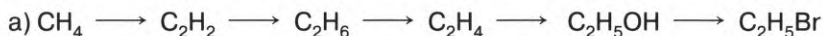
Если **первичные спирты** окисляются до **альдегидов**, то **вторичные** — до **кетонов**:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Выпишите формулы веществ, между молекулами которых образуются водородные связи: CH_4 , CH_3OH , $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, H_2 , HF , C_2H_4 , H_2O .
2. Укажите реакционные центры в молекулах предельных одноатомных спиртов на примере пропанола-1.

3. Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения следующих превращений:



Назовите органические вещества. Укажите условия протекания реакций.

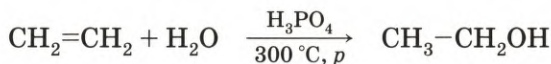
4. Через этанол и 2-хлорэтанол пропускают хлороводород. В каком из этих спиртов гидроксильная группа замещается на атом хлора легче? Ответ обоснуйте.
5. Определите структуру спирта состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, если известно, что продукт его дегидратации обесцвечивает бромную воду и имеет геометрические изомеры. Составьте уравнения описанных реакций, укажите условия их протекания. Приведите структурную формулу спирта, формулы геометрических изомеров, назовите эти вещества по систематической номенклатуре.
6. Какими химическими свойствами обладает соединение, структурная формула которого $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$? Ответ подтвердите, составив соответствующие уравнения реакций. Укажите условия их проведения.
7. При взаимодействии 8 см³ предельного одноатомного спирта ($\rho = 0,80$ г/см³) с натрием выделился водород в объёме, достаточном для гидрирования 2,24 л этена (н.у.). Определите молекулярную формулу спирта.
8. При окислении 9 г предельного одноатомного спирта оксидом меди(II) получили 9,6 г меди. Определите молекулярную формулу спирта. Вычислите массу образовавшегося альдегида, если его выход 90%.
9. Рассчитайте объём природного газа с объёмной долей метана 90%, который потребуется для получения 300 г раствора с массовой долей метанола 96%.
10. Порцию смеси метилового и этилового спиртов окислили подкисленным раствором перманганата калия при нагревании. Выделившийся при этом газ пропустили через избыток раствора гидроксида бария и получили 1,97 г осадка. Когда такую же порцию исходной смеси сожгли и пропустили образовавшиеся газы через избыток известковой воды, то получили 3 г осадка. Найдите массу каждого спирта в смеси.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СПИРТОВ

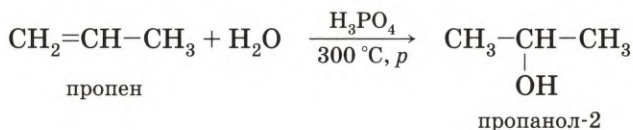
ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПИРТОВ

Спирты в свободном состоянии в природе практически не встречаются, поэтому их получают в основном синтетическими методами.

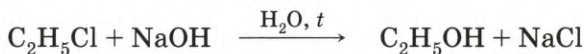
♦ **Гидратация алкенов.** Это один из наиболее важных *промышленных* способов получения спиртов. Например, этиловый спирт можно получить гидратацией этилена в присутствии фосфорной кислоты в качестве катализатора при температуре около 300 °С и давлении 7–8 МПа:



Присоединение воды идёт по правилу Марковникова, поэтому гидратация гомологов этилена, например пропена, приводит к образованию вторичного спирта:

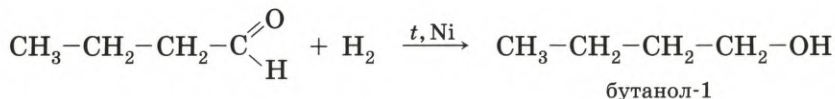


♦ **Гидролиз галогеналканов.** В *лаборатории* спирты могут быть получены при нагревании галогеналканов с *водным раствором* щёлочи, при этом атом галогена замещается группой –ОН:

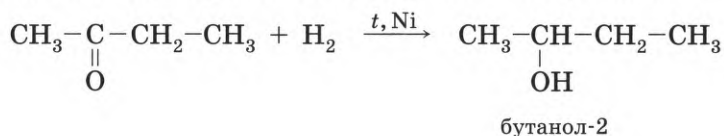


♦ **Восстановление альдегидов и кетонов.** Вы уже знаете, что дегидрирование спиртов по своей химической сущности является окислением. Обратная реакция — гидрирование альдегидов и кетонов — является восстановлением.

При восстановлении (гидрировании) альдегидов образуются первичные спирты:



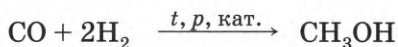
а при восстановлении (гидрировании) кетонов — вторичные:



Реакцию проводят, пропуская смесь паров альдегида или кетона с водородом над никелевым катализатором.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА

Метанол. В течение многих лет метанол выделяли из продуктов пиролиза (сухой перегонки) древесины, отчего он получил название *древесного спирта*. В настоящее время его получают синтетическим путём из синтез-газа: взаимодействие водорода с оксидом углерода(II) протекает при нагревании (220–300 °С) в присутствии катализатора (смесь оксидов цинка и хрома) при повышенном давлении (7–10 МПа):

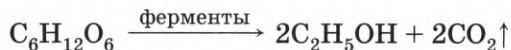


Благодаря доступности и дешевизне метанол находит широкое применение. Его используют для изготовления красителей, лекарственных веществ, для производства формальдегида — сырья для получения пластмасс, а также в качестве растворителя.

Перспективным считается использование метанола в качестве моторного топлива, поскольку добавка его к бензину повышает октановое число горючей смеси и снижает количество вредных веществ в выхлопных газах.

Метанол чрезвычайно ядовит: 5–10 см³ спирта вызывают слепоту и сильное отравление организма, а 30 см³ могут привести к смертельному исходу.

Этанол. С древних времён этиловый (*винный*) спирт получали путём спиртового брожения. Виноградный сок и другие фруктовые соки содержат глюкозу C₆H₁₂O₆, которая подвергается брожению под воздействием ферментов, вырабатываемых дрожжами — одноклеточными организмами:



Этот процесс происходит при производстве вин. Натуральные вина содержат около 12% этанола.

О действии этанола на организм человека см. на с. 326–327.

Для получения этанола можно использовать и пищевые продукты, например крахмал, содержащийся в картофеле и зерне. При этом вначале крахмал превращают в глюкозу, которую затем подвергают спиртовому брожению. Но для нужд промышленности получают так называемый гидролизный этиловый спирт: брожению подвергается глюкоза, полученная из древесины (целлюлозы). Гидролизный этанол используют только для технических целей.

Этанол служит исходным материалом для синтеза простых и сложных эфиров, производства синтетического каучука, получения медикаментов, духов и одеколонов, лаков, красителей. Из него получают пищевую уксусную кислоту, диэтиловый (медицинский) эфир и другие вещества. В медицине этанол применяют как растворитель лекарственных препаратов, дезинфицирующее средство и средство для компрессов, используют для приготовления экстрактов и настоек. В некоторых странах его применяют в качестве экологически чистого горючего в двигателях внутреннего сгорания.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** Утверждения, справедливые для этанола
- а) в его молекуле атомы углерода и кислорода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации
 - б) электролит, молекулы полярны
 - в) на воздухе горит бледно-голубым пламенем
 - г) реагирует с активными металлами и галогеноводородами
 - д) получают окислением ацетальдегида и нагреванием галогеналканов со спиртовым раствором щёлочи
 - е) способствует увеличению продолжительности жизни человека
- 2.** Укажите, какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались:
- а) этанол и углекислый газ;
 - б) этанол и хлорид натрия;
 - в) этанол;
 - г) метанол.
- Составьте уравнения реакций.
- 3.** Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения следующих превращений и назовите неизвестные вещества:
- а) 1-хлорпропан \rightarrow пропанол-1 \rightarrow пропен $\xrightarrow{\text{HCl}}$ X_1 $\xrightarrow{\text{NaOH, H}_2\text{O}}$ X_2 $\xrightarrow{\text{KMnO}_4, \text{H}^+}$ X_3
 - б) этан \rightarrow хлорэтан \rightarrow этанол \rightarrow этилат натрия

4. Как из метана можно двумя способами получить: а) метанол; б) этанол? Напишите уравнения реакций. Какие из предложенных способов имеют практическую значимость?
5. Вычислите массу глюкозы, которая необходима для получения 276 г этилового спирта, если выход продукта составляет 80%.
6. Рассчитайте объём (н.у.) синтез-газа, который потребуется для получения 400 г раствора с массовой долей метанола 80%.
7. Составьте термохимическое уравнение реакции получения метанола из синтез-газа, если известно, что расходуется 2,8 кг оксида углерода(II) и выделяется 10 900 кДж теплоты. Вычислите массу образовавшегося метанола.
- * **8. Проект.** Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, разработайте наглядную схему «Применение этанола». Приведите в ней необходимые уравнения реакций.

§ 29

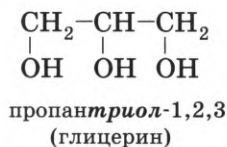
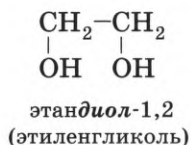
МНОГОАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Многоатомные спирты — это производные углеводородов, молекулы которых содержат несколько гидроксильных групп, связанных с разными атомами углерода.

НОМЕНКЛАТУРА МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

По *систематической номенклатуре* названия многоатомных спиртов образуют путём добавления суффиксов **-диол**, **-триол** и т.д. к названиям предельных углеводородов. Положение гидроксильных групп указывают цифрами. Наряду с систематической номенклатурой для многоатомных спиртов используют и *тривиальные* названия.

Например:

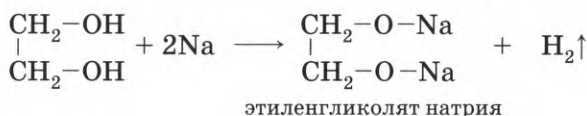


ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

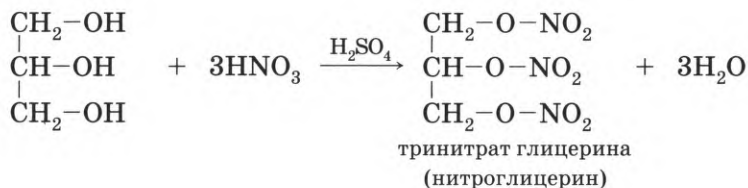
Важнейшие представители многоатомных спиртов — *этиленгликоль* и *глицерин*. Это бесцветные вязкие жидкости, смешиваются с водой в любых соотношениях. Глицерин очень гигроскопичен. **Этиленгликоль — ядовитое вещество.**

В химическом отношении этиленгликоль и глицерин похожи на одноатомные спирты, однако в реакциях могут участвовать одна или все гидроксильные группы.

Взаимодействие с активными металлами. При этом образуются соли — гликоляты (из этиленгликоля) или глицераты (из глицерина):



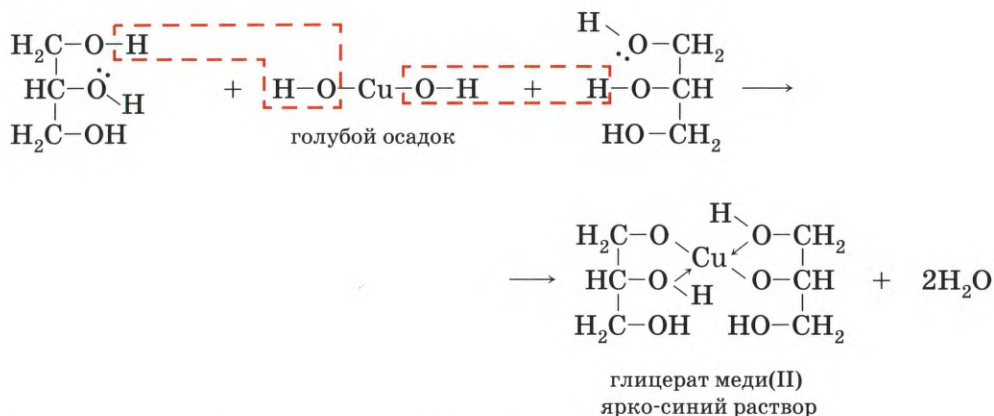
Реакция этерификации. Многоатомные спирты взаимодействуют с неорганическими и органическими кислотами с образованием сложных эфиров.



Нитроглицерин — взрывчатое вещество (взрывается даже от лёгкого сотрясения). При практическом применении им пропитывают древесную муку, опилки и получают **динамит**, который более безопасен в работе, при хранении и транспортировке. Динамит изобрёл шведский инженер-химик А. Нобель, который завещал часть своего состояния на выплату Нобелевских премий за выдающиеся достижения в науке и литературе, а также за деятельность по укреплению мира. В малых дозах нитроглицерин расширяет сосуды сердца, поэтому 1%-ный спиртовой раствор его применяют в медицине.

Сложные эфиры глицерина и высших карбоновых кислот представляют собой жиры (с. 243).

Специфические химические свойства. Увеличение числа гидроксильных групп в молекуле усиливает кислотные свойства спирта, по этой причине этиленгликоль и глицерин обладают более сильными кислотными свойствами, чем вода. Это проявляется в способности этиленгликоля и глицерина взаимодействовать не только с активными металлами, образуя соли, но и с *гидроксидами тяжёлых металлов*. Если к свежеприготовленному гидроксиду меди(II) в присутствии щёлочи добавить глицерин, то синий осадок растворяется и образуется прозрачный раствор глицерата меди(II) ярко-синего цвета. Это **качественная реакция на многоатомные спирты**, в молекулах которых группы —ОН находятся у соседних атомов углерода:



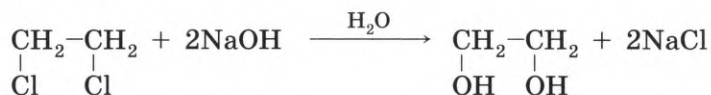
Цвет раствора обусловлен образованием комплексного соединения меди(II), в молекуле которого атом меди образует четыре связи: две ковалентные связи Cu—O возникают при замещении атомов водорода в двух гидроксильных группах, две другие связи образуются по донорно-акцепторному механизму (Cu←O). Для их образования атомы кислорода двух других гидроксильных групп предоставляют неподелённые электронные пары, а атом меди — две орбитали.

Используя данную реакцию, можно доказать наличие глицерина, например, в косметических средствах.

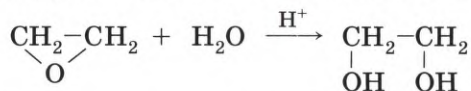
Несмотря на усиление кислотных свойств, этиленгликоль и глицерин *не изменяют* окраску индикаторов.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Этиленгликоль образуется при окислении этилена раствором перманганата калия (реакция Вагнера; с. 88). В промышленности его получают гидролизом 1,2-дихлорэтана:



Другой способ — гидролиз эпоксиэтана (оксида этилена):

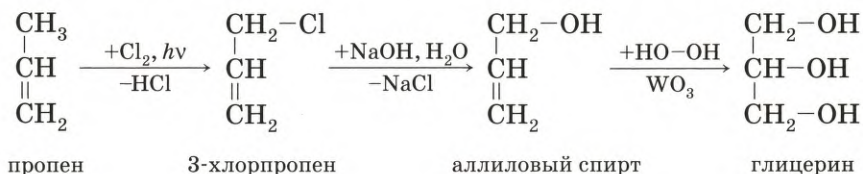


Этиленгликоль используют главным образом для производства синтетического волокна *лавсана* и для приготовления *антифризов* — незамерза-

ющих жидкостей, используемых в системах охлаждения двигателей внутреннего сгорания, в замкнутых системах отопления (например, в домах сельской местности), а также в установках, работающих при низкой температуре.

Глицерин в промышленности получают гидролизом (расщеплением) жиров (с. 245) и синтетическим способом из пропена.

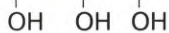
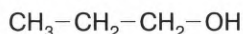
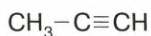
Синтез глицерина из пропена осуществляется по схеме:



На гигроскопичности глицерина основано его использование в парфюмерии и медицине (для изготовления мазей, кремов, смягчающих кожу), в кожевенном производстве (для предохранения кож от высыхания), в текстильной промышленности (для придания тканям мягкости и эластичности), в полиграфии (для предохранения красок от высыхания). Глицерин применяют для получения нитроглицерина и пластмасс, в пищевой промышленности (для изготовления кондитерских изделий, ликёров, прохладительных напитков), а также в других отраслях производства.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Как структура этиленгликоля и глицерина отражается на их физических свойствах?
2. Укажите, какие атомы водорода в соединениях, формулы которых приведены ниже, могут быть замещены атомами металлов:



Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

Т 3. Кислотные свойства усиливаются в ряду

- а) ацетилен, вода, этанол
- б) этиленгликоль, этанол, глицерин
- в) глицерин, вода, этанол
- г) этанол, вода, этиленгликоль

4. В двух пробирках находятся этиловый спирт и этиленгликоль. Как можно распознать эти вещества? Чем ещё различаются по химическим свойствам одноатомные и многоатомные спирты? На примере этанола и этиленгликоля составьте как можно больше уравнений реакций, подтверждающих ваш ответ.

Т 5. В схеме превращений



веществами X и Y соответственно являются

- а) этилат натрия б) ацетилен в) этилен г) этанол д) этиленгликоль

6. Составьте уравнения следующих превращений:

этанол \longrightarrow этилен \longrightarrow этиленгликоль \longrightarrow этиленгликолят натрия.

В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ. Рассчитайте массу этиленгликоля, который можно получить из 200 г водного раствора с массовой долей этанола 92%.

7. Порцию этиленгликоля разделили на две части в соотношении 1 : 3. Меньшую часть обработали избытком азотной кислоты, при этом образовалось 76 г сложного эфира. Вычислите объём водорода (н.у.), выделившегося при добавлении к большей части этиленгликоля 59,8 г натрия.
8. Предельно допустимая концентрация этиленгликоля в воде составляет 1,0 мг/дм³. В аквариум размером 25×25×25 см попала 1 капля этиленгликоля объёмом 0,05 см³ (плотность 1,1 г/см³). Определите концентрацию этиленгликоля в воде аквариума. Превышена ли ПДК этого вещества в воде? Что следует предпринять в этом случае?

- ***
9. Узнайте у знакомых вам водителей автомобилей, для чего они применяют антифризы. Ознакомьтесь с их составом, свойствами и правилами использования.
10. **Проект.** Используя знания о свойствах и физиологическом действии этиленгликоля, составьте инструкцию по безопасному обращению с антифризами, содержащими это вещество.

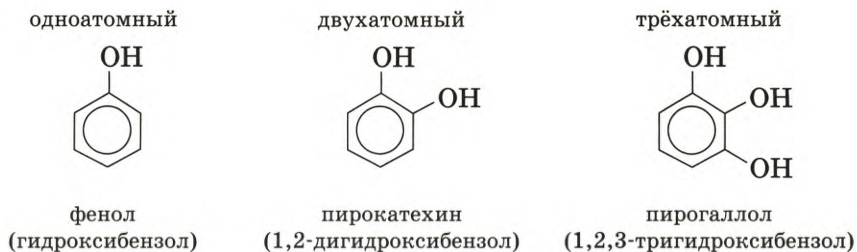
§ 30

ФЕНОЛЫ

Фенолы — производные ароматических углеводородов, в молекулах которых гидроксильные группы непосредственно связаны с бензольным кольцом.

По числу гидроксильных групп фенолы разделяют на одноатомные, двухатомные и т.д.

Многие фенолы имеют тривиальные названия, например:



Простейшим представителем этого класса органических соединений является *фенол* C_6H_5OH .

СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛА

В молекуле фенола (рис. 43) π -электронное облако бензольного ядра частично перекрывается с p -орбиталью атома кислорода, имеющего неподелённую электронную пару. Вследствие этого формируется единая π -система. Это приводит к:

♦ повышению электронной плотности в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, вследствие чего фенол более активно, чем бензол, вступает в реакции замещения;

♦ понижению электронной плотности на атоме кислорода, который, чтобы компенсировать это, притягивает электронную плотность от атома водорода. Поэтому связь $O-H$ становится более полярной, а атом водорода — более подвижным, что приводит к возрастанию кислотных свойств фенола по сравнению со спиртами.

Фенол — бесцветное кристаллическое легкоплавкое ($t_{пл} = 41^\circ C$, $t_{кип} = 182^\circ C$) вещество с характерным запахом. На воздухе он окисляется и становится розовым. При обычной температуре малорастворим в воде, но выше $66^\circ C$ смешивается с водой в любых соотношениях.

Фенол — токсичное вещество, вызывает ожог кожи.

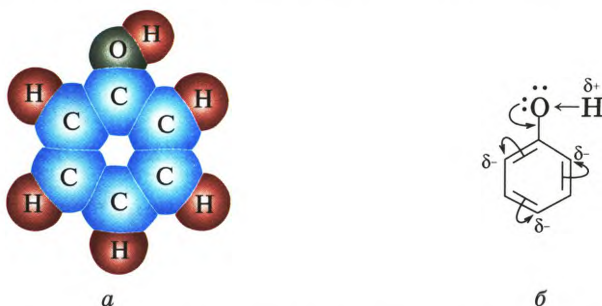


Рис. 43. Строение молекулы фенола: *a* — модель молекулы; *б* — распределение электронной плотности в молекуле

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства фенола обусловлены наличием в его молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца, которые, как вам уже известно, взаимно влияют друг на друга.

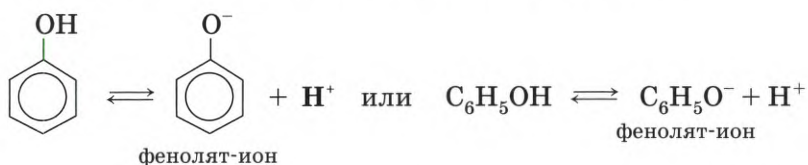
Реакции с участием гидроксильной группы

Кислотные свойства. Фенол, как и спирты, взаимодействует с активными металлами, образуя соли — феноляты:



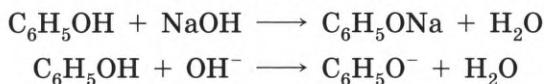
Но в отличие от спиртов фенол:

♦ **диссоциирует** в водном растворе по кислотному типу:

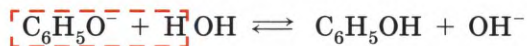
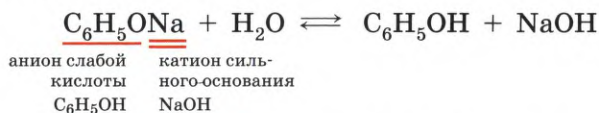


Этим свойством объясняется исторически сложившееся название фенола — *карболовая кислота*. Кислотные свойства у этого вещества выражены более слабо, чем у угольной кислоты, его раствор не изменяет окраску лакмуса;

♦ взаимодействует с растворами **щелочей** (реакция нейтрализации):



Так как кислотные свойства фенола выражены очень слабо, феноляты легко гидролизуются:



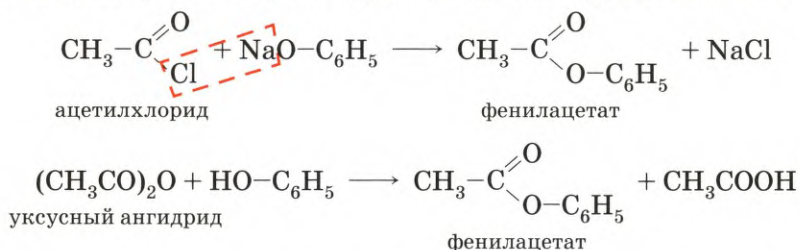
А кислоты, даже такая слабая, как угольная, вытесняют фенол из растворов его солей:



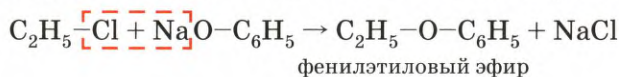
♦ не образует сложных эфиров при действии на него карбоновых кислот и простых эфиров при действии концентрированной серной кислоты, не

реагирует с галогеноводородами. Это объясняется увеличением прочности связи С–О в молекуле фенола по сравнению со спиртами вследствие перекрывания *p*-орбитали атома кислорода с π -электронным облаком бензольного кольца.

Для получения сложных эфиров можно использовать реакцию фенола или фенолята натрия с хлорангидридами или ангидридами кислот:



а для получения простых эфиров — с галогеналканами (алкилирование):

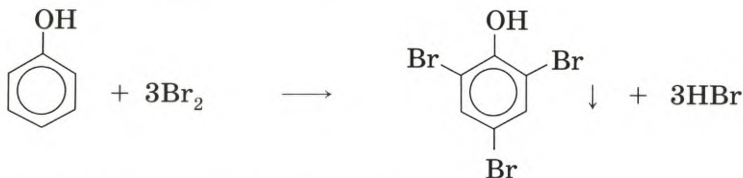


Таким образом, различие кислотных свойств спиртов и фенола обусловлено влиянием радикала на гидроксильную группу. Радикал бензола фенил $-\text{C}_6\text{H}_5$ увеличивает подвижность атома водорода гидроксильной группы, а радикалы алканов (метил $-\text{CH}_3$, этил $-\text{C}_2\text{H}_5$) уменьшают её, поэтому кислотные свойства у фенола выражены сильнее, чем у спиртов.

Реакции с участием бензольного кольца

Реакции *электрофильного замещения* в бензольном кольце фенола протекают легче, чем у бензола, и в более мягких условиях. Гидроксильная группа направляет заместители в *орто*- и *пара*-положения*.

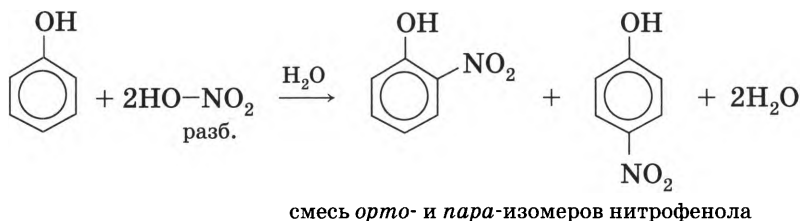
Бромирование. В отличие от бензола фенол реагирует с бромной водой *при комнатной температуре в отсутствие катализатора* с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола:



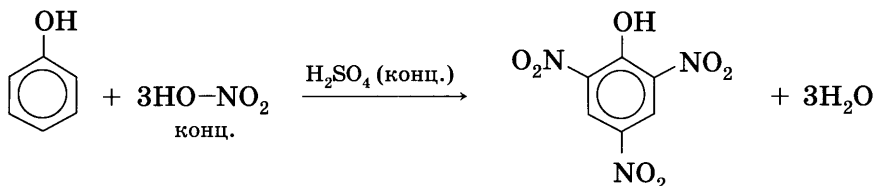
Эта реакция является **качественной** и используется для обнаружения фенола.

* Ориентирующее действие заместителей в бензольном кольце см. на с. 139–140.

Нитрование. С *разбавленной* азотной кислотой при комнатной температуре фенол образует смесь *орто*- и *пара*-изомеров нитрофенола:

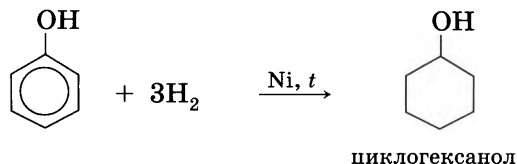


Взаимодействие фенола с *концентрированной* азотной кислотой в жёстких условиях приводит к образованию 2,4,6-тринитрофенола (*пикриновой кислоты*) — кристаллического взрывчатого вещества жёлтого цвета:



Пикриновая кислота более сильная, чем карболовая. Это обусловлено тем, что нитрогруппы оттягивают в свою сторону электронную плотность от бензольного кольца и тем самым увеличивают полярность связи О—Н в гидроксильной группе. Пикриновая кислота по силе близка к неорганическим кислотам.

Гидрирование. Фенол в отличие от бензола легко гидрируется в присутствии катализатора (реакция присоединения):



Качественные реакции

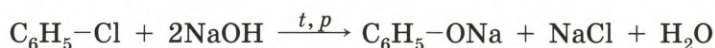
Для обнаружения фенола используют реакцию с бромной водой (см. выше).

Кроме того, реактивом на фенол служит *водный раствор хлорида железа(III)*, который при взаимодействии с фенолом образует комплексное соединение фиолетового цвета.

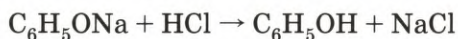
ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ФЕНОЛА

Фенол выделяют из каменноугольной смолы. Но потребность в нём настолько велика, что этот источник стал недостаточным, поэтому разработаны синтетические методы получения фенола, которые основаны на превращениях бензола.

♦ **Щелочной гидролиз хлорбензола.** Реакция протекает при нагревании хлорбензола с раствором гидроксида натрия под давлением:

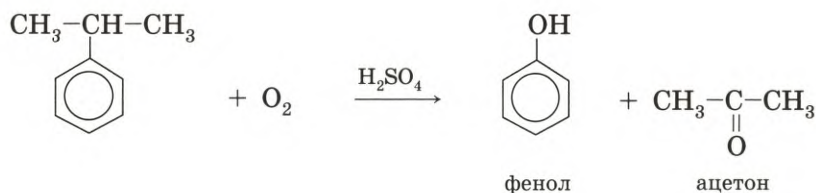


При дальнейшей обработке фенолята натрия кислотой выделяют фенол:



Этот способ имеет лишь историческое значение.

♦ **Кумольный способ.** Это основной промышленный способ получения фенола. В качестве исходного сырья используют бензол и пропилен, из них получают изопропилбензол (кумол) (с. 134), который подвергают окислению кислородом воздуха:



Достоинство этого способа состоит в том, что помимо фенола получают другой важный промышленный продукт — *ацетон*.

Фенол и его производные — ядовитые вещества, очень опасные для человека, животных и растений, поэтому на производстве применяют оборудование, препятствующее их проникновению в окружающую среду. Даже очень малое количество фенола, попавшее в водоём, приводит к изменению вкуса употребляемых в пищу рыб. Предельно допустимая концентрация фенола в водоёмах — 1 мг/м³.

Фенол — один из важных продуктов нефтехимии. Его используют для получения синтетических волокон и красителей, средств защиты растений, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, фенолоформальдегидных смол (с. 196). Раствор с массовой долей фенола 3–5% применяют как антисептик в медицине для дезинфекции помещений, хирургических инструментов и т.д. Тринитрофенол используют при лечении ожогов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните свойства и условия протекания реакций фенола и бензола, фенола и этанола. Сделайте вывод о взаимном влиянии гидроксильной группы и бензольного кольца.
2. Напишите молекулярное и ионно-молекулярное уравнения реакции, происходящей при пропускании сернистого газа через водный раствор фенолята натрия. Какое свойство фенола характеризует эта реакция? Сопоставьте эти уравнения с молекулярным и ионно-молекулярным уравнениями реакции между карбонатом натрия и соляной кислотой. Сделайте выводы из этого сопоставления.

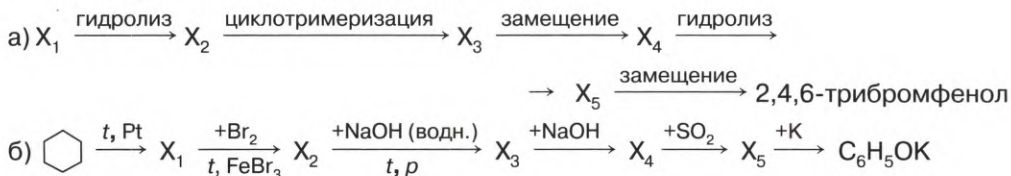
Т

3. Фенол, в отличие от пропанола-1, реагирует с

- | | |
|-------------------|--------------------------------|
| а) бромоводородом | г) раствором гидроксида натрия |
| б) водородом | д) кислородом |
| в) бромной водой | |

Составьте уравнения протекающих реакций.

4. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций.

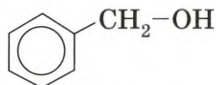
Назовите вещества X_1 – X_5 .

5. В трёх пробирках находятся водные растворы этанола, фенола и этиленгликоля. С помощью каких реактивов их можно распознать? Напишите уравнения соответствующих реакций.
6. Определите, между какими веществами возможна реакция:
а) фенол и этилат натрия;
б) фенолят натрия и этанол.
Ответ обоснуйте и подтвердите уравнением реакции.
7. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н.у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 см³ раствора с массовой долей гидроксида калия 40% ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$). Определите массовые доли этилового спирта и фенола в исходной смеси.

- * Проект.** Изучите вопрос о том, почему при работе с фенолом требуется особая аккуратность и строгий контроль за утилизацией фенолсодержащих отходов. Подготовьте презентацию о воздействии фенола на живые организмы и окружающую среду.

АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

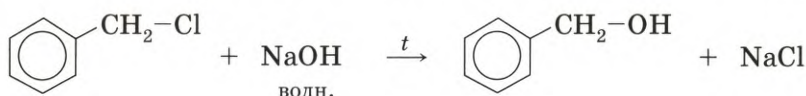
Ароматические спирты — это производные ароматических углеводов, в молекулах которых гидроксильная группа содержится в боковой цепи:



фенилметанол (бензиловый спирт)

По способам получения и химическим свойствам ароматические спирты сходны с предельными одноатомными спиртами.

Так, бензиловый спирт получают гидролизом хлорметилбензола:

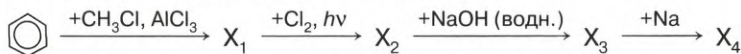


Ароматические спирты обладают свойствами алифатических спиртов. Так, при взаимодействии с активными металлами они образуют алкоголяты, а с кислотами — сложные эфиры. В отличие от фенола они не реагируют со щелочами.

Ароматические спирты в свободном виде и в виде эфиров широко распространены в растительном мире (эфирные масла). Например, бензиловый спирт содержится в маслах жасмина, гиацинта. Они имеют приятный запах и применяются в парфюмерии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения следующих превращений:



Назовите вещества X_1 – X_4 .

Т 2. Бензиловый спирт реагирует с каждым веществом ряда

а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, KMnO_4 , Br_2

в) CH_3COOH , CuO , Na

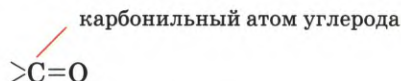
б) Na_2CO_3 , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$, H_2

г) NaOH , O_2 , HCl

Напишите уравнения реакций бензинового спирта с веществами этого ряда.

Карбонильные соединения

Карбонильные соединения — это производные углеводородов, молекулы которых содержат карбонильную группу $>\text{C}=\text{O}$:



карбонильная группа (карбонил)

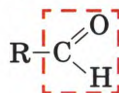
В зависимости от строения молекулы среди карбонильных соединений различают **альдегиды** и **кетоны**.

§ 32

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ. СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ АЛЬДЕГИДОВ

В молекулах альдегидов атом углерода карбонильной группы связан с атомом водорода и углеводородным радикалом:



Исключение составляет простейший альдегид — формальдегид, в молекуле которого вместо радикала содержится атом водорода (рис. 44): $\text{H}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$.

Группа $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ получила название **альдегидной**

группы, она является функциональной группой этого класса соединений.

Альдегиды — органические соединения, молекулы которых содержат альдегидную группу, соединённую с углеводородным радикалом.

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды могут быть **предельными** и **непредельными**, **циклическими** и **ароматическими**:

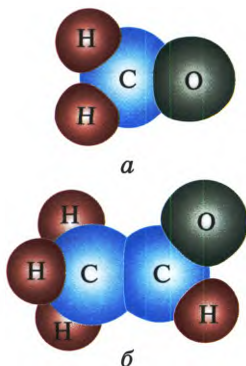
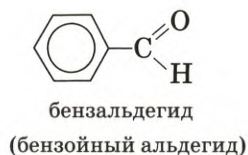
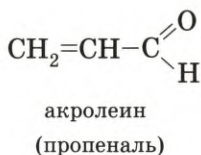
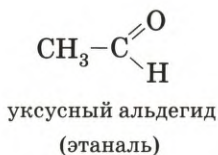


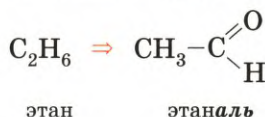
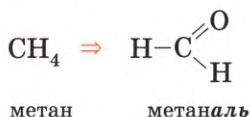
Рис. 44. Модели молекул:
а — метаналь;
б — этаналь



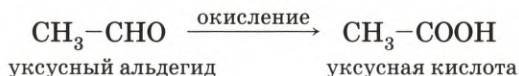
Мы рассматриваем предельные альдегиды. Общая формула гомологического ряда предельных альдегидов:



Названия альдегидов по *систематической номенклатуре* образуют от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-аль**:



Широко используют также *тривиальные* названия альдегидов, происходящие от названий кислот, в которые они переходят при окислении:



В табл. 15 приведены сведения о наиболее распространённых альдегидах.

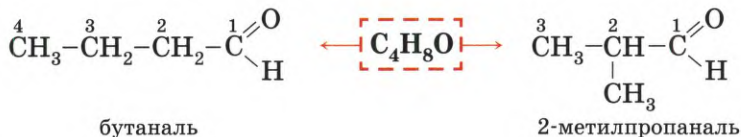
Таблица 15

**Названия и температуры кипения
наиболее распространённых альдегидов**

Формула альдегида	Название		$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$
	систематическое	тривиальное	
HCHO	Метаналь	Муравьиный альдегид, формальдегид	-21
CH ₃ CHO	Этаналь	Уксусный альдегид, ацетальдегид	20
C ₂ H ₅ CHO	Пропаналь	Пропионовый альдегид	49
C ₃ H ₇ CHO	Бутаналь	Масляный альдегид	75
C ₄ H ₉ CHO	Пентаналь	Валериановый альдегид	103

Для альдегидов характерна лишь *изомерия углеродного скелета* (начиная с C₃H₇CHO). При наличии разветвлённого скелета главную цепь выби-

рают таким образом, чтобы альдегидная группа оказалась в ней; нумерацию начинают с атома углерода функциональной группы:



НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ КЕТОНОВ

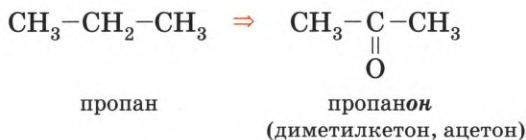
В молекулах кетонов атом углерода карбонильной группы связан с двумя одинаковыми или разными радикалами:



Кетоны — органические соединения, молекулы которых содержат карбонильную группу, соединённую с двумя углеводородными радикалами.

Названия кетонов по *систематической номенклатуре* образуют от названий соответствующих алканов с добавлением суффикса **-он**. В названии цифрой указывают номер атома углерода, с которым связан карбонильный кислород. Нумерацию начинают от ближайшего к карбонильной группе конца цепи.

Часто кетоны называют по *рациональной номенклатуре*, при этом к наименованиям радикалов, связанных с карбонильной группой, прибавляют слово «кетон»:



Изомерия кетонов в отличие от альдегидов определяется не только строением углеродной цепи, но и положением в ней карбонильной группы. Самым простым кетоном является ацетон (рис. 45). Он не имеет изомеров.

Изомерия начинается с кетона, в молекуле которого пять атомов углерода (C₅H₁₀O).

♦ Изомерия углеродного скелета:

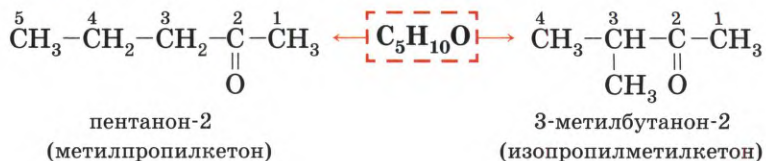
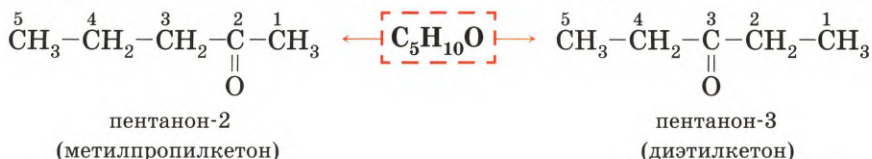
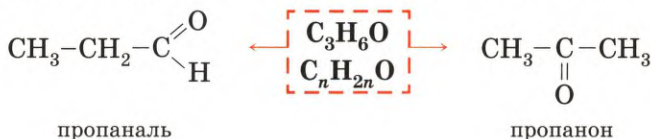


Рис. 45. Модель молекулы ацетона

♦ Изомерия положения карбонильного кислорода:



♦ Альдегиды и кетоны — структурные изомеры одного класса. Они имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$, поэтому альдегиды изомерны кетонам:



СТРОЕНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ

В карбонильной группе атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Его гибридные орбитали образуют три σ -связи, которые располагаются в одной плоскости под углом 120° друг к другу. Негибридная p -орбиталь атома углерода перекрывается с p -орбиталью атома кислорода, образуя π -связь C=O, плоскость которой перпендикулярна плоскости σ -связей (рис. 46).

Таким образом, атом углерода в карбонильной группе связан с атомом кислорода двойной связью C=O (одна σ -связь и одна π -связь), которая по своей природе сходна с двойной связью C=C. Её отличие от двойной связи в непредельных углеводородах состоит в том, что электронная плотность π -связи в карбонильной группе смещена в сторону более электроотрицательного атома кислорода. В результате на атоме кислорода появляется частичный отрицательный, а на атоме углерода — частичный положительный заряд:

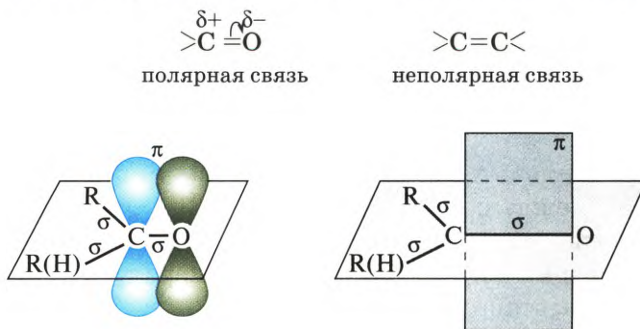
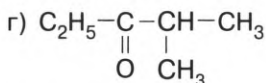
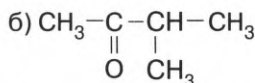
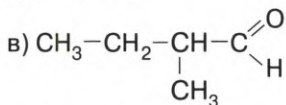
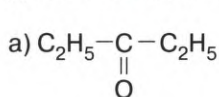


Рис. 46. Образование π -связи в молекуле карбонильного соединения

Полярность связи $C=O$ определяет многие физические и химические свойства карбонильных соединений.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Объясните, почему в названиях кетонов указывают положение карбонильной группы в молекуле, а в названиях альдегидов — нет.
2. На примере двух гомологов предельных альдегидов покажите, в чём проявляется взаимное влияние атомов в молекулах.
3. Составьте структурные формулы веществ: а) 3,3-диметилбутаналь; б) 2-метилпропаналь; в) 3-метил-2-этилпентаналь; г) бутаналь; д) 2,2-диметилбутаналь; е) 2-метилгексаналь. Укажите формулы гомологов и изомеров.
4. Дайте названия следующим соединениям:



Есть ли среди приведённых структур изомеры? Если есть, то укажите виды изомерии.

5. Органическое вещество, в котором массовая доля углерода составляет 66,67%, водорода — 11,11%, кислорода — 22,22%, имеет плотность паров по водороду 36. Выведите молекулярную формулу вещества, составьте структурные формулы возможных изомеров и назовите их.

§ 33

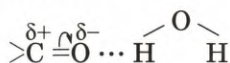
ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Молекулы карбонильных соединений не ассоциированы (не образуют водородных связей между собой). Вследствие этого температуры кипения и плавления этих веществ значительно ниже, чем для спиртов с тем же числом атомов углерода в молекуле. Например, температура кипения ацетальдегида $20^\circ C$, тогда как этанола — $78^\circ C$.

Простейший альдегид — муравьиный — при обычных условиях газ, остальные карбонильные соединения — жидкости или твёрдые вещества.

Формальдегид, ацетальдегид и простейший кетон — ацетон — хорошо растворимы в воде, что можно объяснить установлением водородных связей между молекулами этих соединений и воды:



С повышением молекулярной массы растворимость альдегидов и кетонов в воде уменьшается. Все альдегиды и кетоны имеют характерные запахи. *Альдегиды, как правило, раздражают слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, вредно влияют на нервную систему.*

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

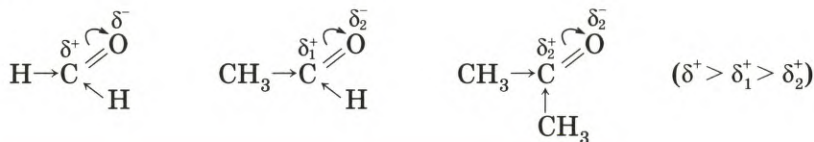
Альдегиды и кетоны — химически активные соединения, что обусловлено наличием в их молекулах карбонильной группы, в которой имеется полярная двойная связь.

Реакции присоединения



Химическая активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения определяется частичным положительным зарядом на карбонильном атоме углерода. Чем этот заряд больше, тем выше химическая активность карбонильного соединения.

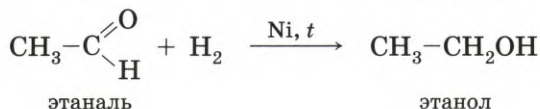
Алкильные радикалы, обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффектом), уменьшают этот заряд, поэтому в ряду представленных ниже соединений химическая активность снижается от формальдегида к ацетону:



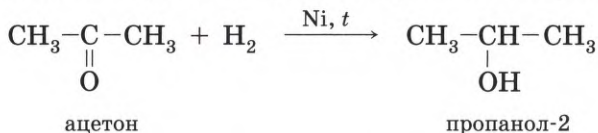
Снижение химической активности

Следовательно, альдегиды более реакционно-способны, чем кетоны. А самый активный из альдегидов — формальдегид.

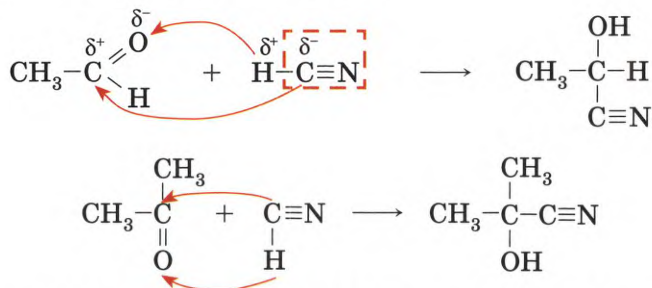
Гидрирование (восстановление). При взаимодействии альдегидов с водородом в присутствии катализатора образуются первичные спирты:



Кетоны в аналогичных условиях дают вторичные спирты:

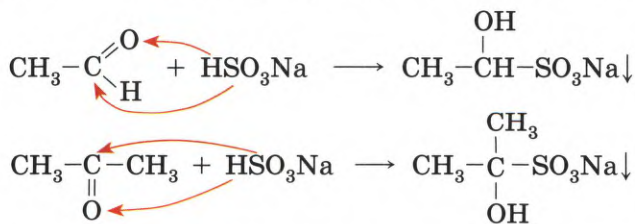


Присоединение синильной кислоты. Продуктами присоединения полярных молекул циановодородной (синильной) кислоты к альдегидам или кетонам являются *гидроксинитрилы*:

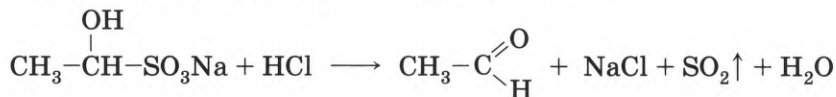


Эта реакция имеет важное значение для органического синтеза, поскольку образовавшееся соединение содержит на один атом углерода больше, чем исходный альдегид или кетон. Её используют для удлинения углеродной цепи.

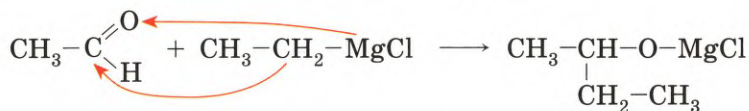
Присоединение гидросульфита натрия. Альдегиды и кетоны вступают в реакцию присоединения с гидросульфитом натрия, образуя белые мелкокристаллические гидросульфитные производные:



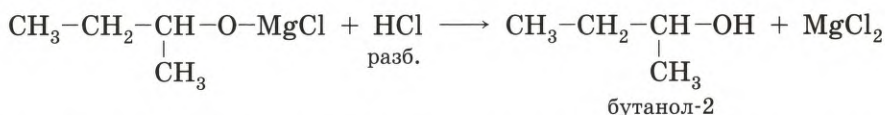
Эта реакция является **качественной на карбонильную группу** $>\text{C}=\text{O}$ в составе и альдегидов, и кетонов. Её также применяют для выделения альдегидов и кетонов из различных смесей. Образующиеся гидросульфитные производные можно отделить, а затем разложить разбавленным раствором неорганической кислоты или щёлочи. При этом вновь выделяются первоначальные карбонильные соединения:



Присоединение магнийорганических соединений. Альдегиды и кетоны могут взаимодействовать с магнийорганическими соединениями (реактивы Гриньяра) (с. 66). Углеродородный радикал R магнийорганического соединения присоединяется к атому углерода карбонильной группы, а остаток MgX — к атому кислорода:

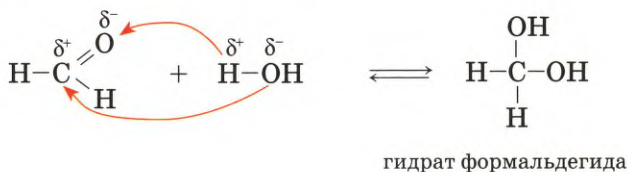


При действии водного раствора кислоты полученный продукт разлагается, образуя спирт:



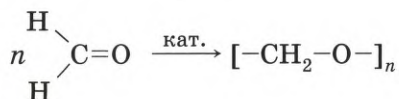
Используя эту реакцию, из **формальдегида** можно получить **первичный** спирт, из любого другого **альдегида** — **вторичный**, а из **кетона** — **третичный**. Уравнения реакций напишите самостоятельно.

Присоединение воды. Формальдегид в водных растворах существует в виде *гидрата*, который образуется в результате присоединения полярной молекулы воды к карбонильной группе:



У других альдегидов способность присоединять воду резко снижается. Кетоны в водных растворах практически не гидратируются.

Реакции полимеризации. Эти реакции характерны для низших альдегидов. Кетоны в реакции полимеризации не вступают. Важное значение имеет реакция полимеризации формальдегида. В промышленных условиях её проводят в присутствии катализатора и получают полимер со степенью полимеризации около 1000 — *полиформальдегид*:

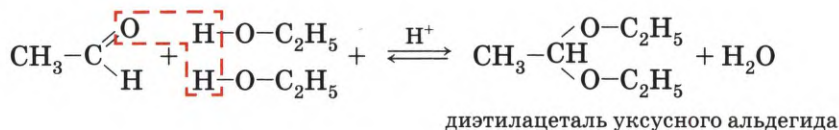


Его используют для изготовления волокон, плёнок и других изделий.

Полимеризация формальдегида (как, например, и этилена) происходит за счёт разрыва π -связи.

Взаимодействие со спиртами

При действии на альдегиды избытка спирта в присутствии кислоты образуются *ацетали* — соединения, в молекулах которых один атом углерода связан с двумя группами $-\text{OR}$:



Реакция образования ацеталей обратима.

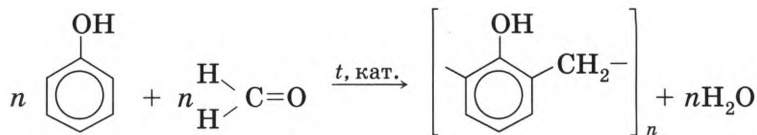
Ацетали — бесцветные жидкости с приятным запахом, плохо растворимые в воде. Они легко гидролизуются водными растворами кислот, но не подвергаются гидролизу под действием щелочей.

Кетоны в таких условиях ацетали не образуют, ацетали кетонов получают другим путём.

Реакции поликонденсации

Реакции поликонденсации — процессы образования полимеров из низкомолекулярных веществ, сопровождающиеся выделением побочных низкомолекулярных продуктов: воды, хлороводорода, аммиака и др.

Альдегиды вступают в реакции поликонденсации. Например, при взаимодействии формальдегида с фенолом образуется *фенолоформальдегидная смола* и выделяется низкомолекулярный продукт — вода:

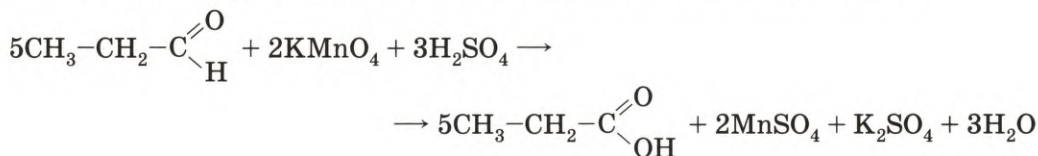


Реакции окисления

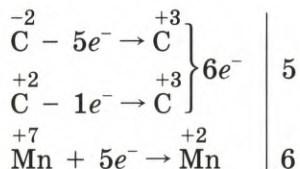
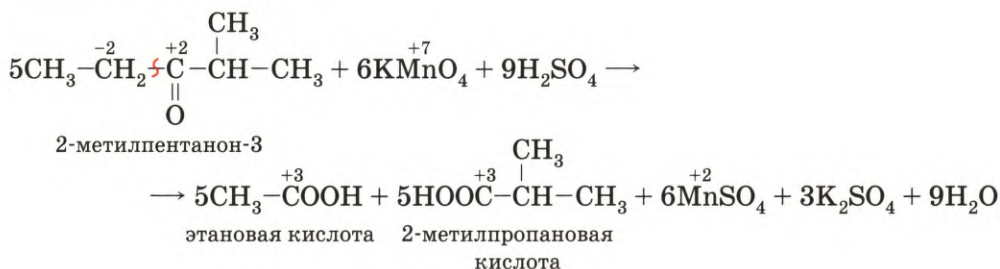
Неполное окисление. Если реакции присоединения характерны как для альдегидов, так и для кетонов, то реакции окисления — преимущественно для альдегидов. Они легче, чем спирты, окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием не только сильных окислителей (кислород воздуха, подкисленные растворы перманганата или дихромата калия), но и слабых (аммиачный раствор оксида серебра или гидроксид меди(II)).

Такой сильный окислитель, как подкисленный раствор перманганата калия, окисляет и альдегиды, и кетоны.

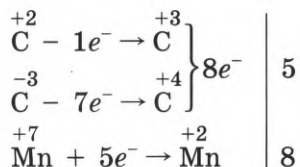
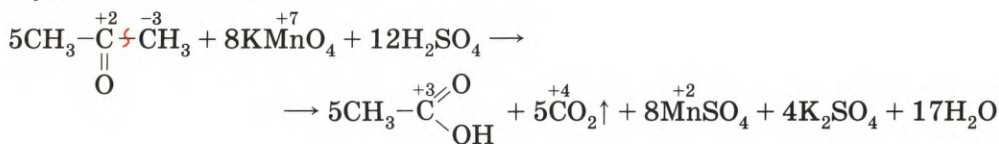
Альдегиды окисляются в кислоты с тем же числом атомов углерода, что и в исходном альдегиде (это также отличает кетоны от альдегидов):



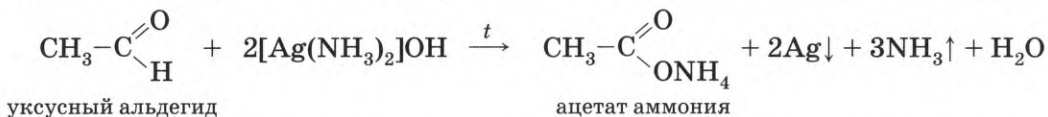
Углеродная цепь кетона разрывается рядом с карбонильной группой, и образуются карбоновые кислоты с меньшим, чем в исходном кетоне, числом атомов углерода:



Если с обеих сторон карбонильной группы находятся метильные радикалы CH_3 , как в молекуле ацетона, то образуются уксусная кислота и углекислый газ:

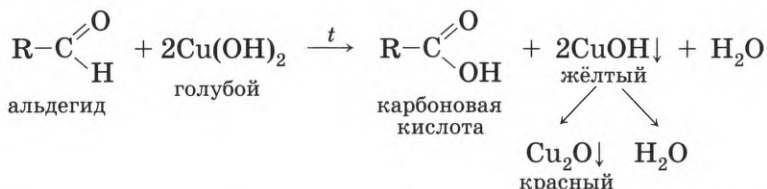


Качественные реакции на альдегиды. 1. Реакция серебряного зеркала. Если к аммиачному раствору оксида серебра прилить раствор муравьиного или уксусного альдегида и смесь осторожно нагреть, то на стенках пробирки осаждается металлическое серебро, образуя зеркальную поверхность:



Метаналь окисляется до *углекислого газа* (в аммиачном растворе образуется карбонат аммония). Уравнение реакции напишите самостоятельно.

2. Окисление гидроксидом меди(II). При нагревании свежеприготовленного гидроксида меди(II) с раствором альдегида вначале образуется жёлтый осадок гидроксида меди(I), который разлагается с образованием оксида меди(I) красного цвета:

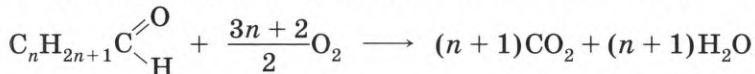


Кетоны не окисляются аммиачным раствором оксида серебра и гидроксидом меди(II).

Горение (полное окисление). На воздухе карбонильные соединения сгорают с образованием оксида углерода(IV) и воды:



Уравнение реакции горения предельных альдегидов в общем виде:



Реакции замещения по α-атому углерода

Рассмотренные выше реакции обусловлены наличием карбонильной группы в молекулах альдегидов и кетонов. Но для карбонильных соединений характерны и реакции по алкильному радикалу. Карбонильная группа, испытывая влияние радикала, в свою очередь, активизирует атомы водорода, связанные с α-атомом углерода. Например, при пропускании избытка хлора (даже в отсутствие света) через ацетальдегид получается трихлорацетальдегид (*хлораль*):



Хлораль широко используют в органическом синтезе — из него получают инсектициды. С водой он образует хлоральгидрат $\text{CCl}_3-\text{CH}(\text{OH})_2$, который обладает снотворным действием.



Лабораторный опыт 2

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АЛЬДЕГИДЫ

1. Реакция серебряного зеркала

В чистую пробирку налейте 2–3 см³ 2% -ного раствора нитрата серебра и к нему добавляйте по каплям разбавленный раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка. Составьте уравнения реакций.

К аммиачному раствору оксида серебра добавьте несколько капель раствора формальдегида (формалина). Пробирку поставьте в стакан с горячей водой и, *не встряхивая* смесь, слегка нагрейте стенки пробирки.

Отметьте, какие изменения при этом происходят в пробирке. Составьте уравнение реакции. Коэффициенты подберите методом электронного баланса, укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем.

2. Окисление формальдегида гидроксидом меди(II)

Налейте в пробирку 2–3 см³ 10% -ного раствора щёлочи и добавьте 3–4 капли 2% -ного раствора сульфата меди(II). К полученному свежеприготовленному гидроксиду меди(II) прилейте 1–2 см³ раствора формальдегида и нагрейте реакционную смесь.

Отметьте все изменения, происходящие в пробирке. Составьте уравнения соответствующих реакций.

Для реакции обмена напишите молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения.

Для окислительно-восстановительной реакции составьте электронный баланс. Укажите, какое вещество в этой реакции является восстановителем, а какое — окислителем. Назовите продукты окисления и восстановления.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните строение и химические свойства альдегидов и кетонов на примере уксусного альдегида и ацетона. Что у них общего и в чём различие? Напишите необходимые для сравнения формулы и уравнения реакций.

2. Как можно распознать растворы глицерина, ацетальдегида и ацетона с помощью одного реактива? Напишите уравнения соответствующих реакций.

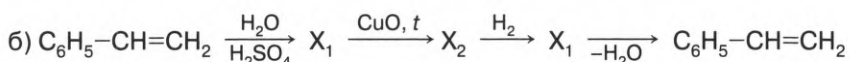
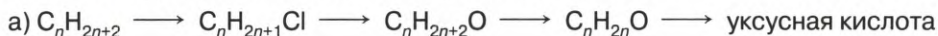
Т 3. Дан перечень характеристик вещества:

1) жидкость; 2) с резким запахом; 3) хорошо растворимо в воде; 4) сильный яд; вступает в реакции: 5) окисления; 6) восстановления; 7) полимеризации; 8) серебряного зеркала; 9) ароматизации.

Свойства, не характерные для формальдегида

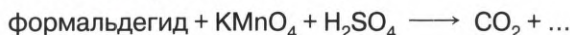
а) 1, 3, 7, 9 б) 3, 5, 8, 9 в) 2, 3, 4 г) 1, 9

4. Составьте уравнения следующих превращений:

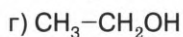
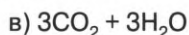
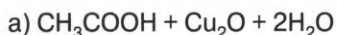


В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ. Укажите условия протекания реакций, назовите все вещества.

5. Закончите уравнение реакции:



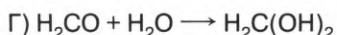
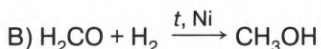
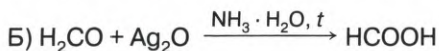
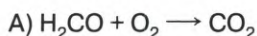
6. Укажите, какие вещества вступили в реакцию и при каких условиях, если в результате образовались следующие продукты:



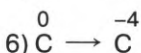
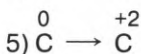
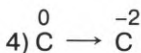
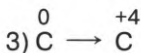
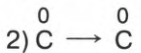
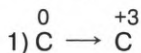
Составьте уравнения этих реакций.

Т 7. Установите соответствие:

Схема реакции



Степени окисления атома углерода в исходном и полученном веществах

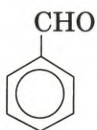


8. При окислении 0,5 г технического ацетальдегида избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г серебра. Вычислите массовую долю ацетальдегида в техническом образце.
9. Относительная плотность паров вещества по водороду равна 29. Установлено, что оно взаимодействует с аммиачным раствором оксида серебра, каталитически восстанавливается водородом до первичного спирта и окисляется подкисленным раствором дихромата калия до карбоновой кислоты. Установите молекулярную формулу этого вещества, назовите его, составьте структурную формулу и уравнения описанных реакций.
10. Для сжигания 24,2 г альдегида потребовалось 30,8 л кислорода (н.у.). Выведите молекулярную формулу альдегида и укажите тип гибридизации каждого атома углерода в его молекуле.
11. Для каталитического восстановления 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л (н.у.) водорода. Определите массовые доли альдегидов в смеси.

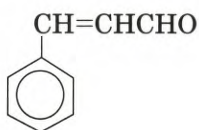
§ 34

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

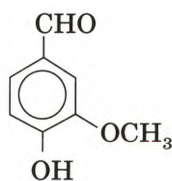
Многие ароматические и непредельные альдегиды и кетоны встречаются в растениях. Они содержатся в фруктах, цветах и придают им характерный запах. Например:



бензальдегид;
его производные
найлены в миндале



3-фенилпропеналь
(коричный альдегид);
содержится в корице



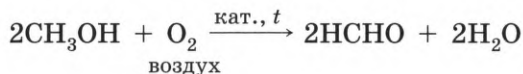
4-гидрокси-
3-метоксибензальдегид
(ванилин); содержится
в плодах ванили

Альдегиды, содержащие 8–12 атомов углерода, обладают приятным запахом. На этом свойстве основано их применение в пищевой промышленности и парфюмерии.

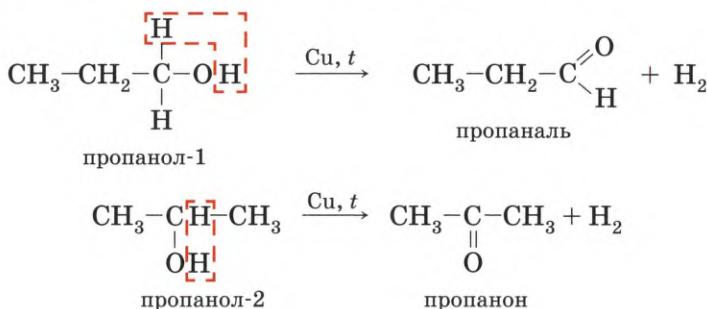
Альдегиды и кетоны получают синтетическими способами.

ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

♦ **Окисление спиртов.** При этом, как уже отмечалось (с. 170), из первичных спиртов получают альдегиды, а из вторичных — кетоны. Например, формальдегид в промышленности получают, пропуская смесь паров метилового спирта с воздухом над катализатором, в качестве которого сейчас используют серебро, нанесённое на пемзу, или кольца из оксида железа и молибдена:

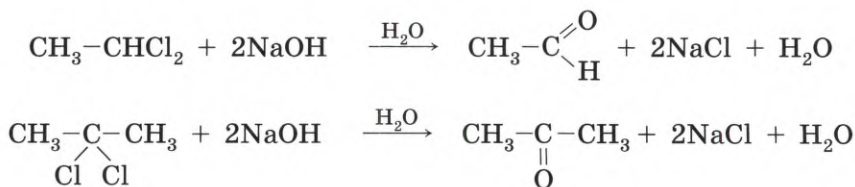


♦ **Каталитическое дегидрирование спиртов.** Продукт реакции — альдегид или кетон — определяется природой спирта (с. 171):

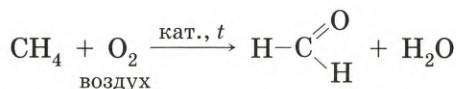


Этот способ получения альдегидов объясняет происхождение названия этого класса (лат. *alcohol dehydrogenatus* означает спирт, от которого отняли водород).

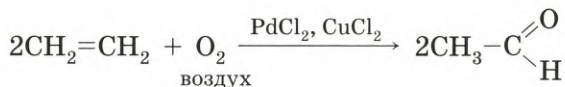
♦ **Щелочной гидролиз дигалогеналканов**, содержащих два атома галогена при одном атоме углерода. Продукт гидролиза зависит от положения атомов галогена в углеродной цепи. Из первичных дигалогенопроизводных получают альдегиды, а из вторичных — кетоны:



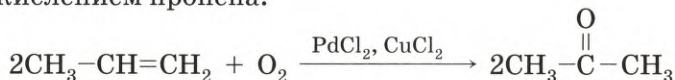
♦ **Окисление углеводородов кислородом воздуха** в присутствии катализатора. Это самый современный способ получения карбонильных соединений. Например, формальдегид получают окислением метана:



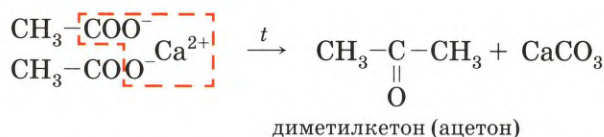
ацетальдегид — окислением этилена в присутствии хлоридов палладия и меди:



а ацетон — окислением пропена:

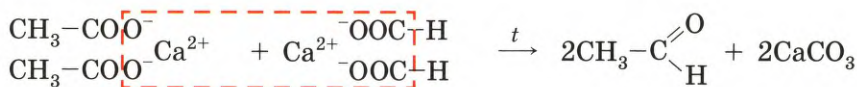
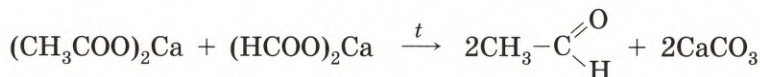


♦ **Пиролизом кальциевых (бариевых) солей карбоновых кислот** (кроме солей муравьиной кислоты) можно получить кетоны. Так, ацетат кальция при нагревании разлагается с образованием ацетона и карбоната кальция. Этим способом раньше получали ацетон:



Кетоны с разными радикалами получаются из смеси солей.

Если в реакцию вступает соль *муравьиной* кислоты, получается *альдегид*:



СПЕЦИФИЧЕСКИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Ацетальдегид получают реакцией Кучерова (с. 110). Из-за токсичности и высокой стоимости соединений ртути в настоящее время этот способ практически не применяют.

Ацетон в промышленности получают известным вам кумольным способом (с. 185).

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Из карбонильных соединений наибольшее применение находят формальдегид, ацетальдегид и ацетон.

Формальдегид в виде водного раствора — *формалина* используют для хранения (консервирования) анатомических препаратов, в сельском хозяйстве — для дезинфекции зерно- и овощехранилищ, парников и теплиц, для протравливания семян, в кожевенном производстве — для обработки кож. Взаимодействием формальдегида с аммиаком получают уротропин — лекарственный препарат (используют в качестве мочегонного средства, при лечении почечных заболеваний и др.), его применяют и в качестве ингибитора кислотной коррозии металлов.

Однако основное количество формальдегида идёт на производство синтетических материалов, таких как полиформальдегид, фенолоформальдегидные смолы, из которых изготавливают электротехнические изделия, различные детали, предметы быта.

Ацетальдегид находит широкое применение в промышленном органическом синтезе. Он служит сырьём для получения уксусной кислоты и её производных, синтетических смол и ряда других соединений.

Ацетон в качестве растворителя применяют в лакокрасочной промышленности, для производства ацетатного шёлка, киноплёнки. Он служит исходным веществом при производстве небьющегося органического стекла.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций. Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

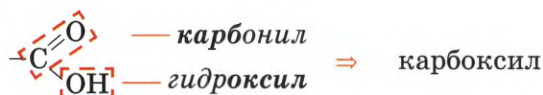
2. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвлённым углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди(II) превратилось в вещество состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения и напишите уравнения всех описанных реакций.
3. Органическое вещество содержит 54,55% углерода, 9,09% водорода, 36,36% кислорода. Плотность его паров по водороду 22. Оно восстанавливает аммиачный раствор оксида серебра. При восстановлении 11 г этого соединения водородом и последующем пропускании продукта реакции через концентрированную серную кислоту при нагревании получили углеводород, который обесцвечивает бромную воду с образованием 37,6 г дибромпроизводного. Определите строение исходного соединения и полученного дибромпроизводного. Определите выход дибромпроизводного (%).

4. Определите массу негашёной извести (содержит 80% оксида кальция) и угля (содержит 90% углерода), необходимых для получения карбида кальция такой массы, которая потребуется для получения ацетилена, если известно, что ацетальдегид, образующийся из полученного ацетилена, при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра даёт 50,4 г осадка.
5. Среднесуточная предельно допустимая концентрация паров фенола в воздухе составляет 0,006 мг/м³. В помещении площадью 100 м² с высотой потолка 3 м с поверхности дверей, которые изготовлены из древесно-стружечной плиты (ДСП), пропитанной фенолоформальдегидной смолой, выделилось примерно 2,1 мг паров фенола. Определите концентрацию паров фенола в воздухе данного помещения. Превышена ли ПДК фенола в воздухе? Предложите способы снижения концентрации паров фенола в помещениях.
- * —————
6. **Проект.** Используя знания о свойствах и физиологическом действии формальдегида, составьте инструкцию по безопасному обращению с формалином в практической деятельности.
7. **Проект.** Используя дополнительные источники информации, соберите материал о непредельных и ароматических альдегидах, которые содержатся в цветах, фруктах. Выясните, какие из них полезны для человека, а какие могут принести вред; какие растения наиболее богаты тем или иным альдегидом. Укажите, какие альдегиды находят применение в пищевой промышленности и парфюмерии. Подготовьте презентацию, в которую включите изображения растений и формулы альдегидов.

Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновые кислоты — производные углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Карбоксильная группа представляет собой сочетание гидроксильной и карбонильной групп:



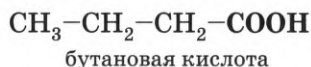
§ 35

КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

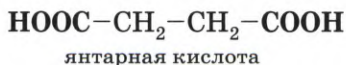
КЛАССИФИКАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В зависимости от *числа карбоксильных групп* в молекуле карбоновые кислоты подразделяют на:

- ♦ **одноосновные, или монокарбоновые** (содержат одну группу $-\text{COOH}$)

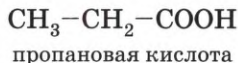


- ♦ **двухосновные, или дикарбоновые** (содержат две группы $-\text{COOH}$)



В зависимости от *природы углеводородного радикала* различают кислоты:

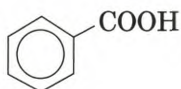
- ♦ **предельные** (производные алканов)



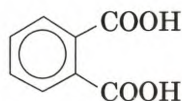
- ♦ **непредельные** (производные алкенов и других ненасыщенных углеводородов)



♦ **ароматические** (производные бензола, содержащие одну или несколько карбоксильных групп, непосредственно связанных с атомами углерода бензольного ядра)



бензойная кислота



о-фталевая кислота

В зависимости от *числа атомов углерода* в радикале различают кислоты:

- ♦ **нижшие** (до 10 атомов углерода);
- ♦ **высшие** (свыше 10 атомов углерода).

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Предельные одноосновные карбоновые кислоты — это производные алканов, в молекулах которых один атом водорода замещён на карбоксильную группу.

Общая формула веществ этого ряда:



или



или



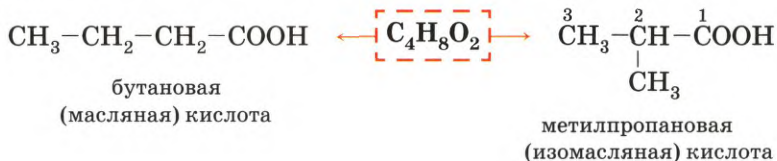
Исключение составляет муравьиная кислота, в молекуле которой карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода: $\text{H}-\text{COOH}$.

По *систематической номенклатуре* название кислоты образуют от названия соответствующего алкана с добавлением окончания **-овая** и слова «**кислота**». Нумерацию углеводородной цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы.

Однако чаще всего пользуются исторически сложившимися (*тривиальными*) названиями, связанными с источниками нахождения кислот в природе (табл. 16).

Для монокарбоновых кислот возможна *структурная изомерия*.

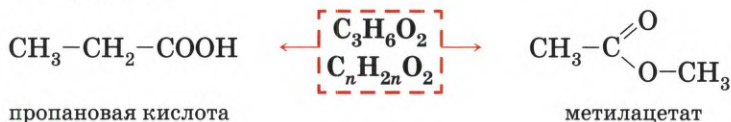
- ♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$):



**Наиболее распространённые
предельные монокарбоновые кислоты**

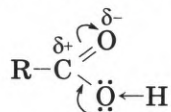
Формула кислоты	Название		Температура кипения, °С
	систематическое	тривиальное	
H-COOH	Метан овая	Муравьиная	100,7
CH ₃ -COOH	Этан овая	Уксусная	118,1
C ₂ H ₅ -COOH	Пропан овая	Пропионовая	141,1
C ₃ H ₇ -COOH	Бутан овая	Масляная	163,9
C ₄ H ₉ -COOH	Пентан овая	Валериановая	187,0
C ₅ H ₁₁ -COOH	Гексан овая	Капроновая	205,3
...
C ₁₅ H ₃₁ -COOH	Гексадекан овая	Пальмитиновая	271,5
C ₁₆ H ₃₃ -COOH	Гептадекан овая	Маргариновая	277,0
C ₁₇ H ₃₅ -COOH	Октадекан овая	Стеариновая	287,0

♦ Межклассовая изомерия (одноосновные карбоновые кислоты изомерны сложным эфирам):

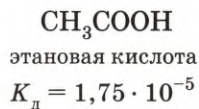
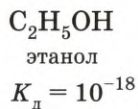


СТРОЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ

Карбонильная (>C=O) и гидроксильная (–OH) группы, входящие в состав карбоксильной группы, оказывают взаимное влияние друг на друга:



Атом углерода карбонильной группы несёт частичный положительный заряд. Для его компенсации он притягивает к себе неподелённую электронную пару атома кислорода OH-группы. В свою очередь, атом кислорода оттягивает на себя электронную плотность связи O–H. В результате полярность этой связи увеличивается настолько, что атом водорода способен отщепляться в виде иона H⁺. Поэтому карбоновые кислоты — более сильные кислоты, чем спирты, фенол, угольная кислота:

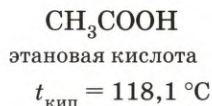
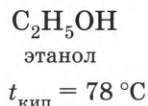


Смещение электронов от гидроксильной группы к карбонильной понижает частичный положительный заряд на атоме углерода, поэтому карбонильная группа в кислотах, в отличие от альдегидов и кетонов, менее активна.

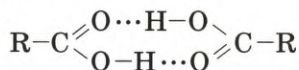
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Низшие члены гомологического ряда предельных одноосновных карбоновых кислот — жидкости. Муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты обладают резким запахом, смешиваются с водой в любых соотношениях. Последующие кислоты, начиная с масляной, имеют неприятный запах и ограниченно растворяются в воде. Высшие кислоты — твёрдые вещества, нерастворимые в воде, что обусловлено большим влиянием неполярного радикала по сравнению с влиянием карбоксила. Температуры кипения кислот возрастают с увеличением молекулярной массы (см. табл. 16 на с. 208).

При одинаковом числе атомов углерода кислоты кипят при более высоких температурах, чем спирты:



Объясняется это тем, что за счёт полярных связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{O}-\text{H}$ между молекулами кислот образуются водородные связи. Кислоты обычно состоят из удвоенных молекул — *димеров*:



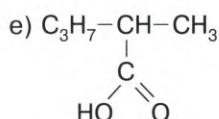
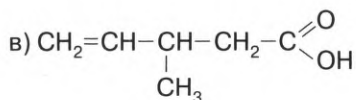
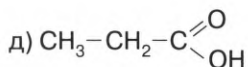
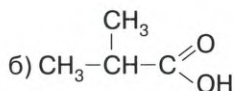
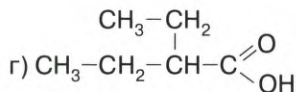
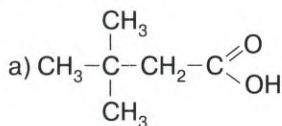
Водородные связи настолько прочны, что димерная структура кислот сохраняется и при нагревании. Так, в парах уксусной кислоты содержится смесь отдельных молекул и димеров, а в парах муравьиной кислоты — только димеры.

Образование водородных связей с молекулами воды обуславливает и растворимость в ней низших кислот.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте электронную и структурную формулы уксусной кислоты и поясните, как происходит сдвиг электронной плотности при образовании химических связей в карбоксильной группе.

2. Какую функциональную группу можно превратить в карбоксильную? Приведите уравнение реакции, которую нужно провести для этого. Назовите органические вещества.
3. Напишите структурные формулы возможных изомерных кислот и сложных эфиров, соответствующих формуле $C_5H_{10}O_2$. Назовите их.
4. Из приведённых ниже формул веществ выпишите формулы гомологов и изомеров, назовите их:



5. Почему экспериментально измеренная плотность паров муравьиной кислоты по водороду равна 46? Ответ обоснуйте.
6. На нейтрализацию предельной одноосновной карбоновой кислоты массой 4,8 г потребовалось $16,95 \text{ см}^3$ раствора с массовой долей гидроксида калия 22,4% ($\rho = 1,18 \text{ г/см}^3$). Определите формулу кислоты.
7. При действии натрия на 13,8 г смеси этилового спирта и одноосновной органической кислоты выделяется 3,36 л газа (н.у.), а при действии на ту же смесь насыщенного раствора гидрокарбоната натрия — газ объёмом 1,12 л (н.у.). Определите строение органической кислоты и массовые доли веществ в исходной смеси (%).

§ 36

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

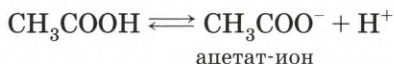
ОБЩИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Предельные одноосновные кислоты — химически активные соединения, что обусловлено наличием карбоксильной группы. Для них характерны реакции, протекающие с разрывом связей $\text{O}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$ (замещение группы $-\text{OH}$), а также реакции замещения атома водорода у α -атома углерода.

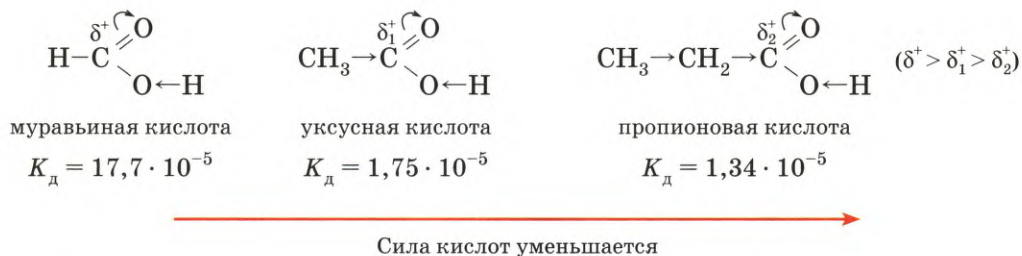
Реакции с разрывом связи O–H

Карбоновые кислоты по сравнению со спиртами обладают более выраженными кислотными свойствами, что обусловлено повышенной подвижностью атома водорода карбоксильной группы. По свойствам они сходны со слабыми минеральными кислотами.

Диссоциация кислот. В водном растворе монокарбоновые кислоты *обратимо* диссоциируют с образованием катиона водорода и аниона кислотного остатка, поэтому их растворы изменяют окраску индикаторов, имеют кислый вкус, проводят электрический ток:

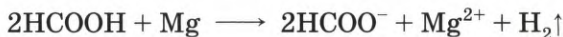
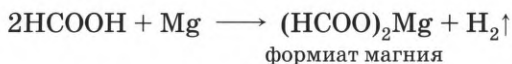


Карбоновые кислоты — *слабые электролиты*. Сила карбоновых кислот зависит от природы углеводородного радикала, связанного с карбоксильной группой. Алкильные радикалы, обладая положительным индуктивным эффектом (+I-эффектом), увеличивают электронную плотность на атоме углерода карбоксильной группы и, следовательно, уменьшают его частичный положительный заряд. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению полярности связи O–H, и тем в большей степени, чем больше атомов в углеводородном радикале. Поэтому в гомологическом ряду кислот их сила уменьшается с ростом числа атомов углерода:

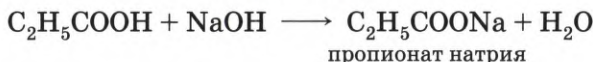


Образование солей. Карбоновые кислоты, подобно неорганическим кислотам, вступают в реакции:

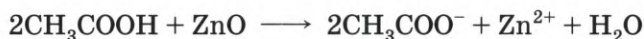
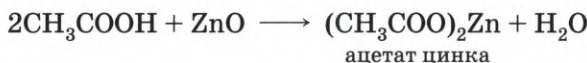
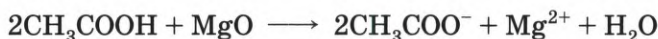
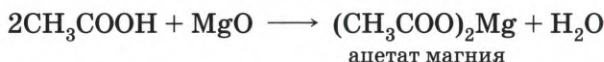
♦ с металлами, стоящими в электрохимическом ряду напряжений до водорода



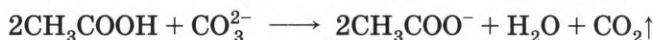
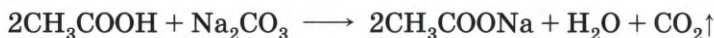
- ♦ с основаниями (реакция нейтрализации)



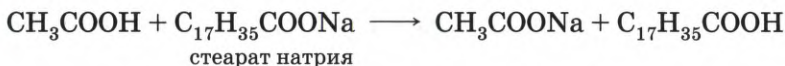
- ♦ с основными и амфотерными оксидами



- ♦ с солями, образованными более слабыми и летучими кислотами, как неорганическими



так и органическими

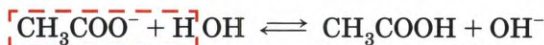
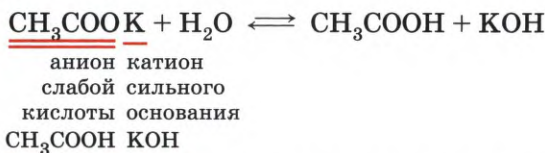


Обычно используют тривиальные названия солей: формиат, ацетат, пропионат, бутират, пальмитат, стеарат и т.д.

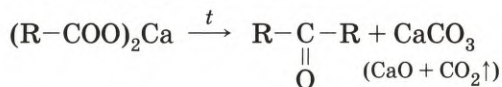
Свойства солей карбоновых кислот. Некоторые свойства солей карбоновых кислот уже рассматривались ранее.

- ♦ Декарбоксилированием (реакция Дюма), а также электролизом (реакция Кольбе) растворов солей карбоновых кислот получают углеводороды (с. 65, 67).

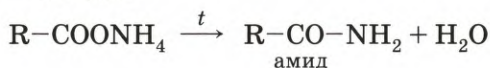
- ♦ Поскольку карбоновые кислоты слабые, их соли в водном растворе легко гидролизуются:



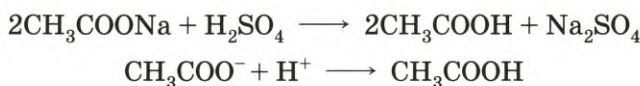
♦ Соли карбоновых кислот, образованные щелочными металлами, при нагревании плавятся без разложения, соли, образованные кальцием, барием, марганцем, железом(II), образуют кетоны:



а аммониевые соли — амиды:



♦ Сильные неорганические кислоты вытесняют карбоновые кислоты из их солей:

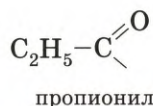
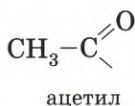
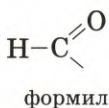


Взаимодействие ацетатов с сильной кислотой является **качественной реакцией на ацетат-ион** CH_3COO^- . Признак её — появление запаха уксусной кислоты.

Реакции с разрывом связи C–O

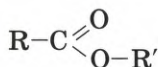


При отрыве гидроксильной группы от молекулы кислоты образуется остаток, который называют ацилом. Названия ацилов образуют от латинских названий кислот:

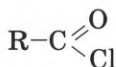


и т.д.

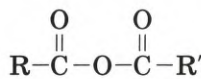
При замещении группы $-OH$ в молекулах карбоновых кислот на другие атомы или группы атомов образуются различные **функциональные производные кислот**:



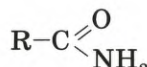
сложные эфиры



хлорангидриды

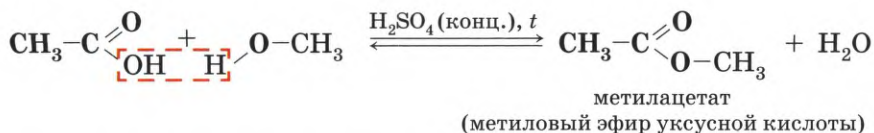


ангидриды



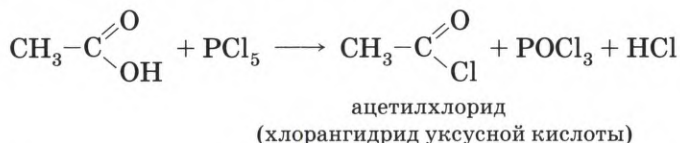
амиды

Сложные эфиры — продукты замещения гидроксильной группы на остаток $-OR$. Они образуются при нагревании органической кислоты со спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты (**реакция этерификации**):

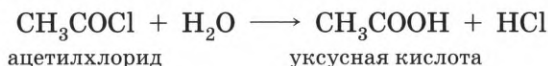


Реакция этерификации обратима. Серная кислота в этой реакции играет роль катализатора.

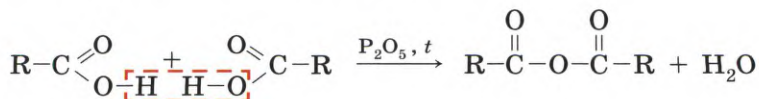
Галогенангидриды кислот — продукты замещения гидроксильной группы на атом галогена, чаще всего хлора. Хлорангидриды получают действием хлорида фосфора(V) на кислоты:



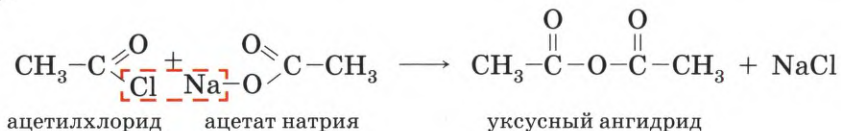
Хлорангидриды легко гидролизуются с образованием кислоты. Во влажном воздухе они дымят, выделяя хлороводород:



Ангидриды кислот — продукты межмолекулярной дегидратации карбоновых кислот, которые представляют собой два остатка (ацила), соединённых через атом кислорода. Ангидриды можно получить при пропускании паров кислоты над сильным водоотнимающим средством, в качестве которого чаще всего выступает оксид фосфора(V):

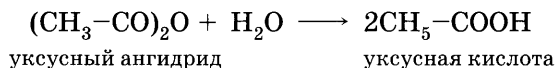


Ангидриды также получают действием хлорангидридов на соли, например:



Аналогично можно получить ангидриды, содержащие остатки различных кислот (смешанные ангидриды). Муравьиная кислота не образует ангидрида. Дегидратация её приводит к образованию оксида углерода(II).

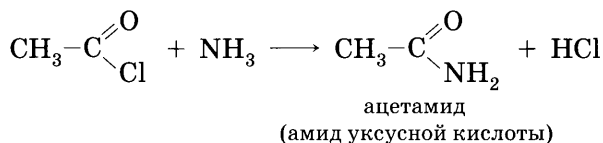
Свойства ангидридов сходны со свойствами хлорангидридов. Как и последние, ангидриды легко гидролизуются с образованием кислоты (кислот):



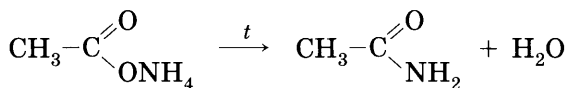
Наиболее широкое применение находит уксусный ангидрид. Большие количества его расходуются для синтеза ацетилцеллюлозы, которая идёт на изготовление искусственного шёлка. Уксусный ангидрид используется также для получения аспирина.

Амиды — продукты замещения гидроксильной группы на аминогруппу $-\text{NH}_2$.

Амиды получают действием аммиака на галогенангидриды:



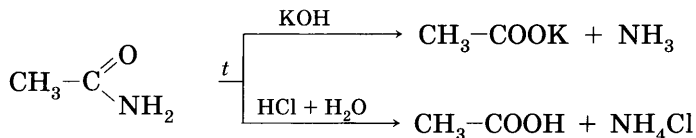
или нагреванием сухой соли аммония соответствующей карбоновой кислоты:



Функциональную группу $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$ называют **амидной**.

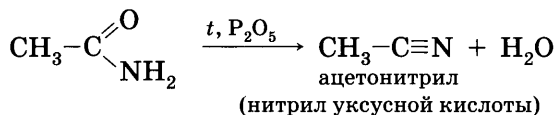
Амиды карбоновых кислот — кристаллические вещества (кроме жидкого амида муравьиной кислоты — формамида). Низшие амиды хорошо растворяются в воде.

Амиды значительно труднее подвергаются гидролизу, чем, например, сложные эфиры или хлорангидриды. При кипячении с раствором неорганической кислоты или щёлочи они гидролизуются с образованием карбоновой кислоты или её соли:

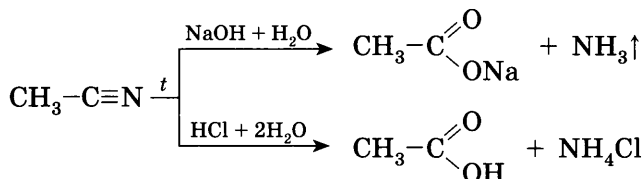


Амиды имеют большое значение. Белки — это природные полиамиды.

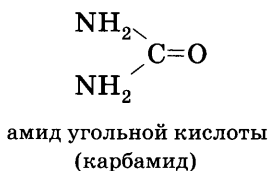
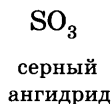
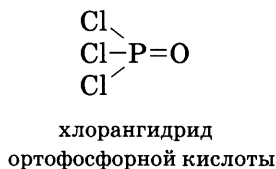
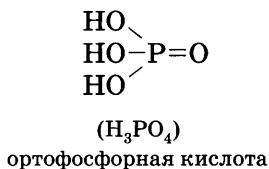
При нагревании с водоотнимающим соединением (P_2O_5) амиды образуют нитрилы кислот:



В жёстких условиях (кипячение с раствором неорганической кислоты или щёлочи) нитрилы гидролизуются с образованием карбоновой кислоты или её соли:



Галогенангидриды, ангидриды и амиды образуют не только карбоновые, но и неорганические кислоты:



Реакции с участием углеводородного радикала

Атомы водорода при соседнем с карбоксильной группой атоме углерода (α -атоме) способны замещаться на атомы галогена с образованием

α -галогенкарбоновых кислот. Так, при пропускании хлора через кипящую уксусную кислоту в присутствии красного фосфора образуется хлоруксусная кислота — кристаллическое вещество с температурой плавления 61 °С (рис. 47):

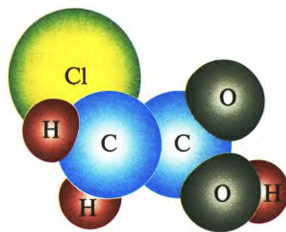
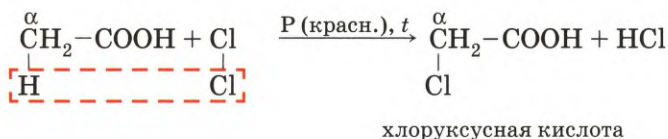


Рис. 47. Модель молекулы хлоруксусной кислоты

Если хлор взят в избытке, то образуются дихлоруксусная и трихлоруксусная кислоты:



Введение в молекулу кислоты атома галогена существенно увеличивает её силу: хлоруксусная кислота в 80 раз, а трихлоруксусная кислота в 15 000 раз сильнее уксусной:



Причина этого в том, что атомы галогена (хлора) обладают отрицательным индуктивным эффектом ($-I$ -эффектом) и оттягивают электронную плотность от карбоксильной группы. В результате химическая связь О—Н становится более полярной и менее прочной.

Индуктивный эффект передаётся по системе σ -связей с затуханием, поэтому, например, 3-хлорпропановая кислота слабее 2-хлорпропановой:



Сила кислот возрастает

Изучив свойства карбоновых кислот, можно сделать вывод: углеводородный радикал влияет на карбоксильную группу, которая, в свою очередь, действует на радикал, т.е. их влияние взаимно.

Реакции с участием двойной связи C=O

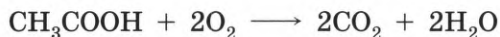
Восстановление (гидрирование). Кислоты могут присоединять водород по двойной связи. Однако гидрирование кислот осуществить труднее,

чем гидрирование альдегидов. Кислоты восстанавливаются до альдегидов или первичных спиртов под действием сильных восстановителей:

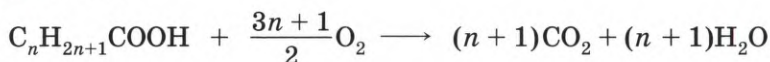


Реакции окисления

В кислороде кислоты сгорают:



Горение предельных одноосновных карбоновых кислот выражает уравнение в общем виде:



ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

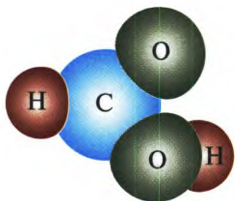


Рис. 48. Модель молекулы муравьиной кислоты

Особенности химических свойств муравьиной кислоты обусловлены её составом и строением.

♦ В молекуле муравьиной кислоты карбоксильная группа связана не с углеводородным радикалом, а с атомом водорода (рис. 48), поэтому она является самой сильной в ряду одноосновных карбоновых кислот и обладает не только общими свойствами предельных монокарбоновых кислот, но и специфическими. Так, муравьиная кислота при нагревании с концентрированной серной кислотой отщепляет воду и образует оксид углерода(II):

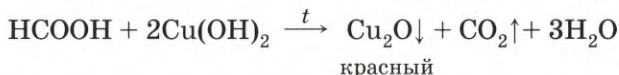
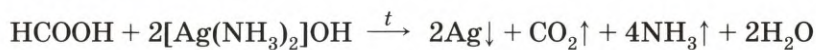


Данную реакцию часто используют в лабораториях для получения чистого оксида углерода(II).

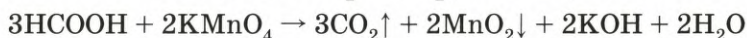
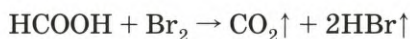
♦ В молекуле муравьиной кислоты наряду с карбоксильной группой имеется и альдегидная группа:



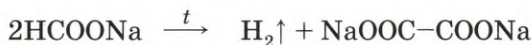
Поэтому муравьиная кислота вступает в реакции, характерные не только для кислот, но и для альдегидов. Подобно альдегидам, она проявляет сильные восстановительные свойства и легко окисляется до оксида углерода(IV). Она вступает в реакцию серебряного зеркала и взаимодействует с гидроксидом меди(II):



Муравьиная кислота окисляется и другими окислителями: обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия, взаимодействует с хлоридом ртути(II) и т.д.:



Формиаты щелочных металлов при сплавлении образуют **соли щавелевой кислоты**:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Установите соответствие.

Вещество

- А) бутаналь
- Б) этанол
- В) этановая кислота
- Г) этилформиат

Общая формула класса

- 1) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$
- 2) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$
- 3) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$
- 4) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$
- 5) $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$

Т 2. Установите соответствие.

Формула вещества

- А) CH_3OH
- Б) CH_3CHO
- В) HCOOH
- Г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$

Формулы веществ, с которыми оно реагирует

- 1) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CH_3OH , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 2) AgNO_3 , HCl , Mg
- 3) CuO , HCl , Na
- 4) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, HCl , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- 5) Br_2 (p-p), NaOH , FeCl_3

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить бромуксусную кислоту из метана. Сравните кислотные свойства уксусной и бромуксусной кислот.

4. Составьте уравнение гидролиза ацетонитрила в щелочной среде.

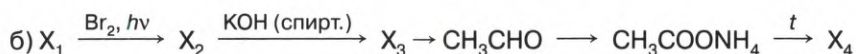
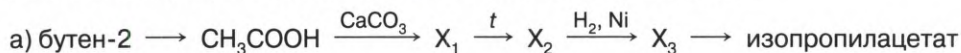
Т 5. И глицерин, и уксусная кислота реагируют с

- | | |
|-------------------|-------------------------|
| а) хлороводородом | г) гидроксидом меди(II) |
| б) натрием | д) кислородом |
| в) водородом | е) гидроксидом алюминия |

Составьте уравнения протекающих реакций.

6. Как с помощью характерных реакций распознать следующие вещества: муравьиную кислоту, ацетат натрия и уксусную кислоту? Напишите уравнения реакций, соблюдая последовательность распознавания. Для окислительно-восстановительной реакции составьте схему электронного баланса, укажите окислитель и восстановитель.

7. Используя структурные формулы органических веществ, составьте уравнения следующих превращений и назовите неизвестные вещества:



8. Органическое вещество, взаимодействуя с гидроксидом калия, образует продукт, содержащий 28,57% кислорода. Известно, что оно реагирует с метанолом и оксидом кальция, а также окрашивает раствор лакмуса в красный цвет. Установите молекулярную формулу этого вещества, назовите его, составьте структурную формулу и уравнения описанных реакций.

9. При взаимодействии предельной карбоновой кислоты с 3,2 см³ метанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$) образовалось 8,16 г сложного эфира. Определите молекулярную формулу сложного эфира, составьте структурные формулы его возможных изомеров и назовите их.

10. При действии на смесь муравьиной и масляной кислот избытком аммиачного раствора оксида серебра образовалось 2,16 г металла. В реакции смеси такой же массы с избытком карбоната натрия выделяется 0,336 л (н.у.) газа. Определите массовые доли кислот в смеси.

11. Два органических соединения имеют один и тот же элементный состав: 54,55% углерода, 9,09% водорода и кислород. Плотность паров одного из них по воздуху равна 1,517, плотность паров второго по азоту — 3,143. Первое вещество легко окисляется, второе устойчиво к действию окислителей. Первое не изменяет окраску индикаторов, второе окрашивает лакмус в красный цвет. Определите строение обоих веществ. Напишите уравнения реакций.

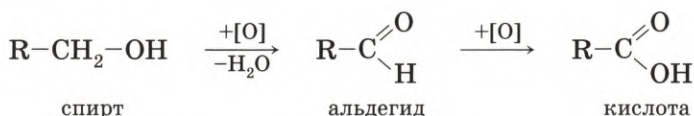
12. Смесь этанола, этанала и метановой кислоты при обработке аммиачным раствором оксида серебра образует 86,4 г осадка. Исходная смесь такой же массы в реакции этерификации образует 5,4 г воды. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

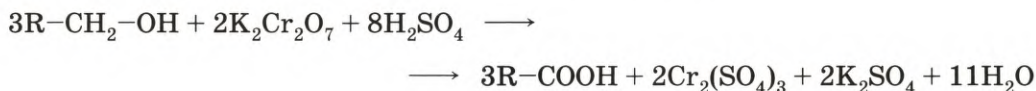
Карбоновые кислоты широко распространены в природе. Муравьиная кислота содержится в листьях крапивы и хвое ели, её выделяют муравьи. Ожог при соприкосновении с крапивой или медузой — это результат раздражающего действия муравьиной кислоты. Валериановая кислота содержится в корнях валерианы, а пропионовая — в древесной смоле. Несмотря на это, выделение карбоновых кислот из природных источников практического значения не имеет. Основным источником получения карбоновых кислот является органический синтез.

ОБЩИЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КИСЛОТ

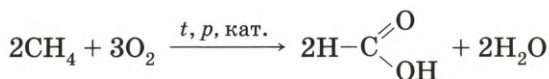
♦ **Окисление первичных спиртов и альдегидов** под действием различных окислителей:



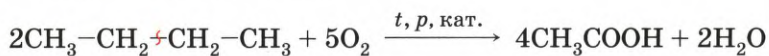
Поскольку альдегиды легко превращаются в кислоты, то кислоты могут быть получены непосредственно окислением спиртов:



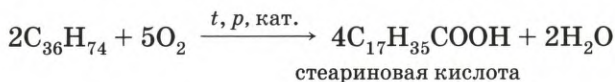
♦ **Окисление алканов.** В промышленности алканы окисляют кислородом воздуха при повышенных давлении и температуре в присутствии катализаторов — соединений марганца. Так, муравьиную кислоту получают окислением метана:



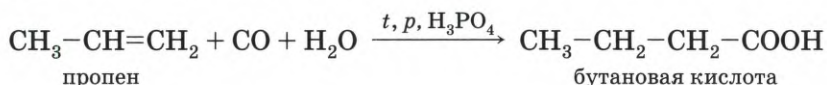
уксусную — окислением *n*-бутана:



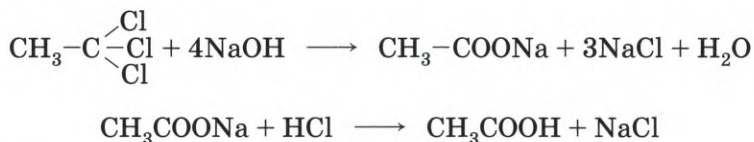
стеариновую и пальмитиновую — окислением расплавленного парафина:



♦ **Карбоксилирование алкенов.** Кислоты, содержащие три атома углерода и больше, получают взаимодействием этиленовых углеводородов с оксидом углерода(II) и водяным паром:



♦ **Щелочной гидролиз 1,1,1-тригалогеналканов** с последующей обработкой полученной соли кислотой:

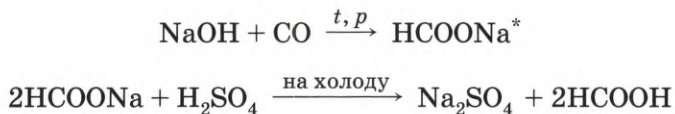


♦ **Гидролиз сложных эфиров** (с. 239).

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

ОТДЕЛЬНЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Муравьиную кислоту получают в промышленности взаимодействием оксида углерода(II) под давлением с нагретым гидроксидом натрия с последующей обработкой полученного формиата натрия серной кислотой:

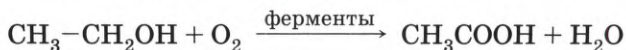


Муравьиная кислота — это бесцветная прозрачная жидкость с резким запахом, хорошо растворимая в воде. *При попадании на кожу вызывает ожоги. Вдыхание её паров сильно раздражает дыхательные пути.*

Муравьиную кислоту применяют при крашении тканей, в производстве кожи. Она обладает бактерицидными свойствами. Большое значение имеет использование муравьиной кислоты в качестве консерванта кормов для жвачных животных. Спиртовой раствор с массовой долей муравьиной кислоты 1,25% используют в медицине под названием «муравьиный спирт».

Уксусную кислоту получают:

♦ для пищевых целей — ферментативным брожением (окислением) спиртосодержащих жидкостей (вино, пиво):



* Данная реакция не является кислотно-основным взаимодействием.

♦ для нужд промышленности:

1) окислением бутана (с. 61);

2) оксосинтезом (карбонилированием метанола). Реакцию осуществляют пропусканием оксида углерода(II) под давлением через нагретый метанол:

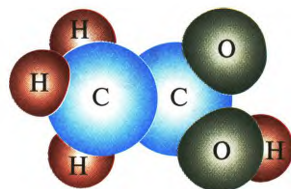
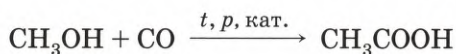


Рис. 49. Модель молекулы уксусной кислоты

3) окислением альдегида. Уравнение реакции напишите самостоятельно.

Уксусная кислота (рис. 49) представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным резким запахом. Безводная уксусная кислота при температуре +16,6 °С затвердевает в кристаллическую массу, напоминающую лёд, поэтому её называют ледяной уксусной кислотой. С водой уксусная кислота смешивается в любых соотношениях. Водные растворы поступают в продажу под названиями «столовый уксус» (3–9% -ный раствор) и «уксусная эссенция» (70–80% -ный раствор). **Ледяная и концентрированная уксусная кислота при попадании на кожу вызывает ожоги.**

Из всех карбоновых кислот уксусная кислота находит наиболее широкое применение (рис. 50). Кислоту и её производные (в особенности уксусный

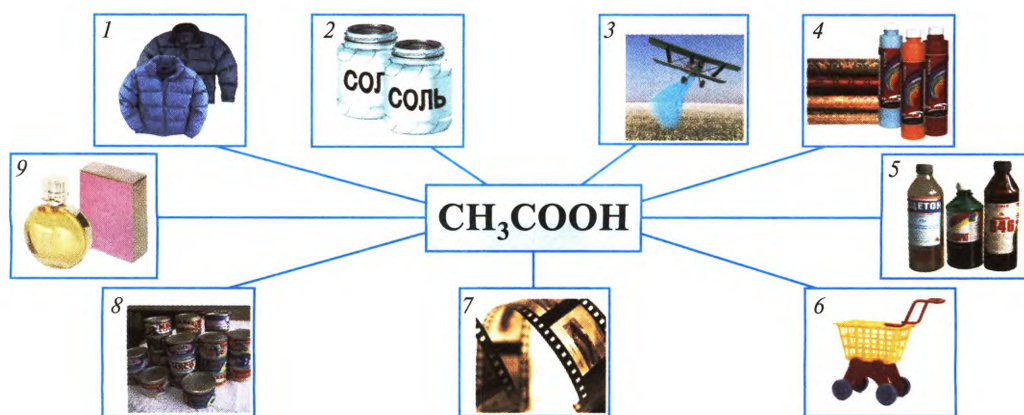


Рис. 50. Применение уксусной кислоты для получения: 1 — искусственного волокна; 2 — солей; 3 — гербицидов; 4 — красителей для тканей; 5 — растворителей; 6 — пластмасс; 7 — киноплёнки; 8 — консервов и приправ к пище; 9 — парфюмерной продукции

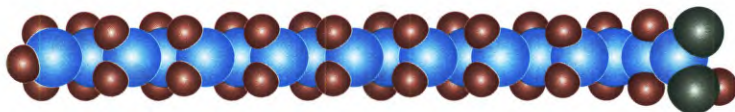


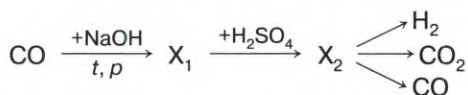
Рис. 51. Модель молекулы стеариновой кислоты

ангидрид) широко используют в химической промышленности для получения искусственного волокна, пластических масс, негорючей киноплёнки, красителей, медикаментов и т.д. Солями уксусной кислоты протравливают ткани при крашении, они способствуют закреплению красителей на волокне. В пищевой промышленности уксусную кислоту применяют для консервирования продуктов и в качестве приправы. Ряд сложных эфиров уксусной кислоты используют в кондитерском производстве.

Высшие карбоновые кислоты. Эти кислоты содержат в радикале свыше десяти атомов углерода. Из них наибольшее значение имеют *пальмитиновая (гексадекановая)* $C_{15}H_{31}COOH$ и *стеариновая (октадекановая)* $C_{17}H_{35}COOH$ кислоты. Углеводородные радикалы в их молекулах содержат неразветвлённую цепь из пятнадцати и семнадцати атомов углерода, соединённых σ -связями (рис. 51). Остатки этих кислот входят в состав твёрдых жиров. Получают эти кислоты каталитическим окислением парафина или гидролизом жиров. В настоящее время пальмитиновую и стеариновую кислоты используют главным образом для производства мыла, изготовления стеарина, который идёт на производство стеариновых свечей.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

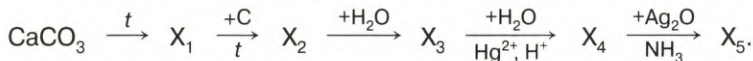
1. Для борьбы с сорняками в сельском хозяйстве используют 2,2-дихлорпропановую кислоту и натриевую соль трихлоруксусной кислоты. Составьте их структурные формулы.
2. Составьте уравнения следующих превращений:



Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

3. Напишите уравнения реакций, при помощи которых можно получить уксусную кислоту, имея в своём распоряжении воду, воздух, уголь и известняк.

4. Рассчитайте объём уксусной эссенции ($\rho = 1,07 \text{ г/см}^3$), которая потребуется для приготовления 500 см^3 столового уксуса ($\rho = 1,007 \text{ г/см}^3$). Массовая доля уксусной кислоты в эссенции равна 80%, в столовом уксусе — 6%.
5. Окислением 7,2 г пропанола-1 получена пропионовая кислота, на нейтрализацию которой потребовалось $16,4 \text{ см}^3$ раствора с массовой долей гидроксида натрия 20% ($\rho = 1,22 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте выход пропионовой кислоты.
6. Составьте уравнения следующих превращений:



Вычислите массу известняка (массовая доля примесей 10%), необходимого для получения по данной схеме конечного продукта X_5 массой 5,4 г, если его выход составляет 90%.

§ 38

ДВУХОСНОВНЫЕ, НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

ДВУХОСНОВНЫЕ КИСЛОТЫ

Состав. Двухосновные, или дикарбоновые, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы. Общая формула этих кислот:



Для многих дикарбоновых кислот используют тривиальные названия:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ — щавелевая

$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ — малоновая

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ — янтарная

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ — глутаровая

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ — адипиновая

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ — пимелиновая

Простейший представитель этого ряда кислот — этандиовая (щавелевая) кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$ (рис. 52). Это кристаллическое, хорошо растворимое в воде вещество. Щавелевая кислота и её соли (оксалаты) широко распространены в природе, они содержатся в щавеле, смородине, кислице, апельсинах и других растениях.

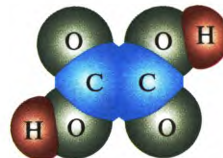
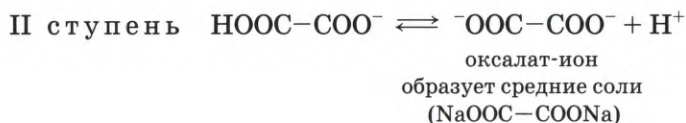
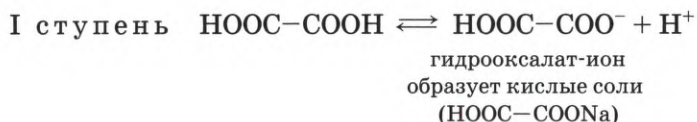
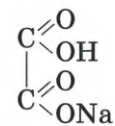


Рис. 52. Модель молекулы щавелевой кислоты

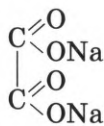
Сила кислот. Дикарбоновые кислоты более сильные, чем соответствующие им по числу атомов углерода монокарбоновые. Например, наиболее сильная из них щавелевая кислота во много раз сильнее уксусной. Взаимное влияние карбоксильных групп облегчает отщепление иона водорода. Подобно двухосновным неорганическим кислотам, двухосновные органические кислоты диссоциируют ступенчато, а потому образуют кислые и средние соли:



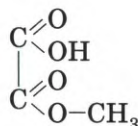
Двухосновные кислоты вступают в те же реакции, которые характерны для одноосновных кислот, при этом они образуют два ряда производных в зависимости от числа участвующих в реакции карбоксильных групп:



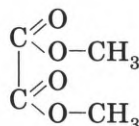
кислая соль



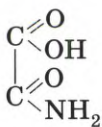
средняя соль



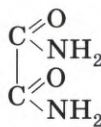
кислый эфир



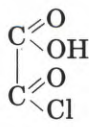
полный эфир



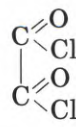
неполный амид



полный амид

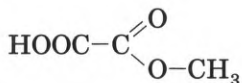


неполный
галогенангидрид

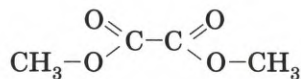


полный
галогенангидрид

Например:



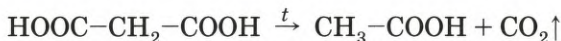
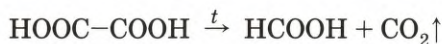
монометилловый (кислый) эфир
щавелевой кислоты



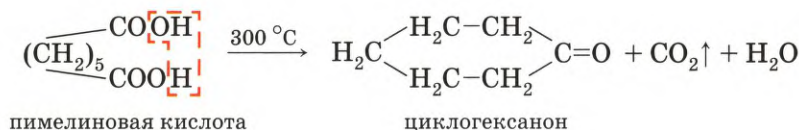
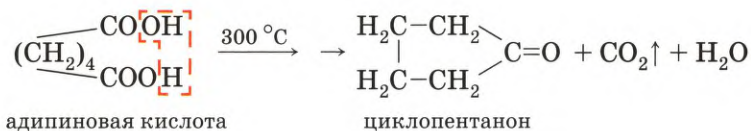
диметиловый (полный) эфир
щавелевой кислоты

Термические превращения кислот и солей. Характер превращений, происходящих при нагревании дикарбоновых кислот, зависит от длины цепи, разделяющей карбоксильные группы.

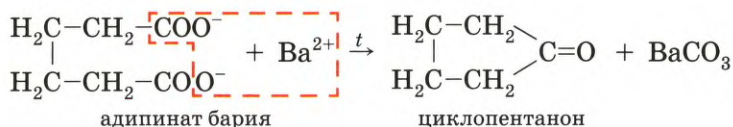
♦ Нагревание *щавелевой* и *малоновой* кислот сопровождается выделением оксида углерода(IV) и образованием монокарбоновой кислоты с укороченной углеродной цепью (**реакция декарбоксилирования**):



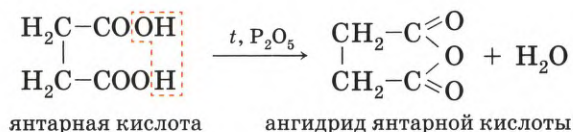
♦ *Адипиновая* и *пимелиновая* кислоты при декарбоксилировании образуют циклические кетоны:

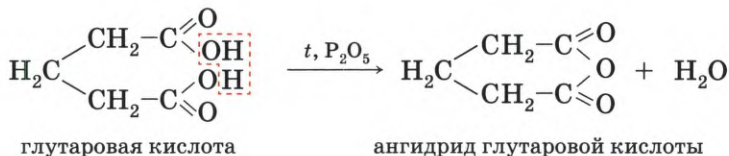


♦ При нагревании кальциевых и бариевых солей *адипиновой*, *пимелиновой* и *пробковой* кислот также образуются циклические кетоны:

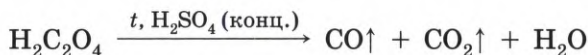


♦ При нагревании в присутствии оксида фосфора(V) кислоты, начиная с *янтарной*, не декарбоксилируются, а **отщепляют воду** и образуют циклические ангидриды:





Специфические свойства щавелевой кислоты. При нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты щавелевая кислота **разлагается**:



В реакции с перманганатом калия в кислотной среде проявляет восстановительные свойства:



На восстановительных свойствах основано применение щавелевой кислоты для отбеливания древесины, тканей, удаления пятен, ржавчины, а также в кожевенном и красильном производстве и т.п.

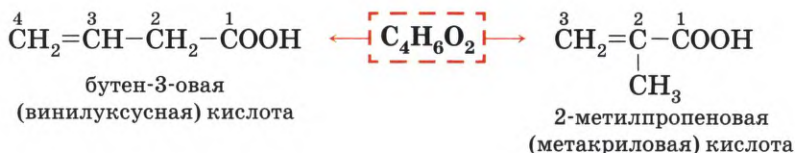
НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ КИСЛОТЫ

Состав и изомерия. Непредельные кислоты — это производные непредельных углеводородов. Наибольшее значение имеют непредельные кислоты с двойными связями. Общая формула одноосновных непредельных кислот, содержащих *одну* двойную связь:

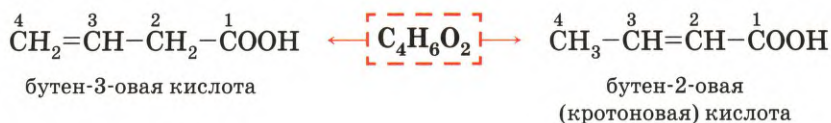


Для них характерны такие же виды изомерии, как и для непредельных углеводородов.

♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_3\text{H}_5\text{COOH}$):



♦ **Изомерия положения двойной связи:**



♦ **Цис-транс-изомерия:**



Химические свойства. В молекулах непредельных кислот имеются карбоксильная группа и двойная связь, поэтому они обладают свойствами кислот и непредельных углеводов.

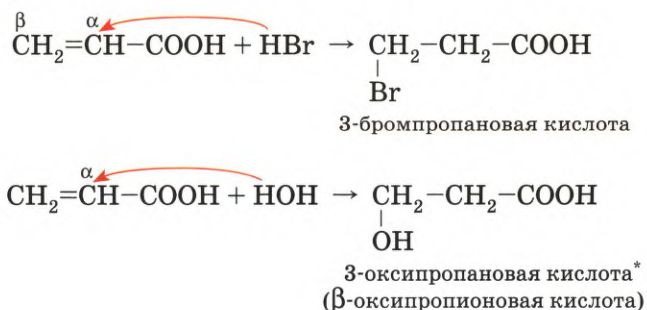
Как *кислоты* они реагируют с основаниями, активными металлами, спиртами и т.д.

Как *непредельные соединения* они вступают в реакции присоединения, полимеризации и окисления.

Если двойная связь находится рядом с карбоксильной группой (в α, β -положениях), то вследствие взаимного влияния карбоксила и кратной связи:

♦ кислотные свойства α, β -непредельных кислот выше, чем соответствующих предельных;

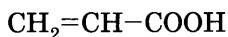
♦ присоединение галогеноводородов (гидрогалогенирование) и воды (гидратация) к α, β -непредельным кислотам происходит *против правила Марковникова*:



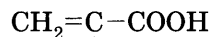
По мере удаления кратной связи от карбоксильной группы их взаимное влияние друг на друга ослабевает.

* Гидроксикарбоновые кислоты подробно рассмотрены на с. 286.

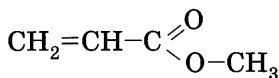
Применение. Из низших непредельных кислот наибольшее значение имеют *акриловая* (пропеновая) и *метакриловая* (2-метилпропеновая) кислоты и особенно их производные — метиловые эфиры, а также нитрил акриловой кислоты (*акрилонитрил*) — продукт замещения карбоксильной группы $-\text{COOH}$ в молекуле акриловой кислоты на *нитрильную* группу $-\text{C}\equiv\text{N}$:



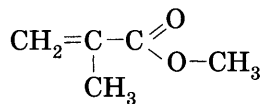
акриловая кислота



метакриловая кислота



метилакрилат



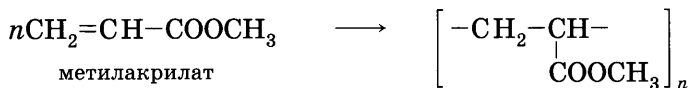
метилметакрилат



акрилонитрил

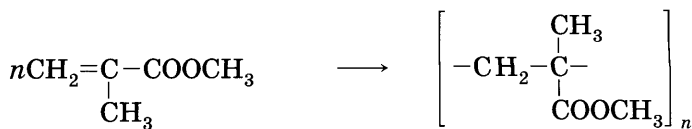
Как и этиленовые углеводороды, акриловая и метакриловая кислоты и их производные легко полимеризуются.

При полимеризации метиловых эфиров этих кислот получают соответственно *полиметилакрилат* и *полиметилметакрилат*:



метилакрилат

полиметилакрилат



метилметакрилат

полиметилметакрилат

Это твёрдые, бесцветные, прозрачные, стойкие к нагреванию и действию света, пропускающие ультрафиолетовые лучи полимеры. Полиметилметакрилат — органическое стекло, или плексиглас, — пропускает более 70% ультрафиолетового излучения, а обычное силикатное стекло — оконное — 0,6%, поэтому полиметилметакрилат используют для остекления парников и теплиц. Его применяют также для изготовления моющих обоев, эмульсий для красок, клеев, лаков и многих других изделий.

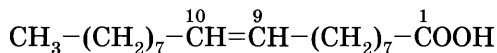
При полимеризации акрилонитрила образуется *полиакрилонитрил*:



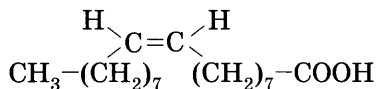
Из него получают синтетическое волокно — *нитрон*. Нитрон напоминает собой шерсть и идёт на производство трикотажа, костюмных и технических тканей.

Высшие непредельные кислоты. Рассмотрим одну из кислот, остатки которых входят в состав жиров (с. 244).

Олеиновая кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ содержит *одну* двойную связь в углеводородном радикале:



Остатки этой кислоты входят в состав жидких жиров, в больших количествах они содержатся в подсолнечном, оливковом, льняном и других растительных маслах. В отличие от стеариновой кислоты олеиновая кислота — жидкость, что обусловлено *цис*-расположением заместителей при двойной связи:



При этом молекулы принимают такую форму (рис. 53), что силы взаимодействия между ними оказываются значительно меньшими, чем между молекулами стеариновой кислоты (сравните рис. 51 на с. 224 и рис. 53).

Как и в случае непредельных углеводов, при окислении олеиновой кислоты в *мягких* условиях (нейтральным или слабощелочным раствором перманганата калия) происходит разрыв π -связи и присоединение гидроксильных групп к атомам углерода по месту её разрыва:

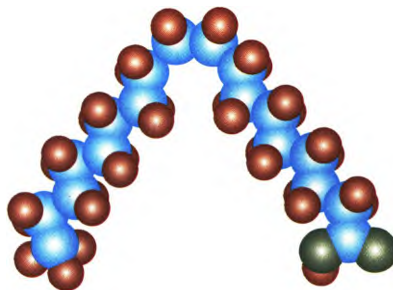
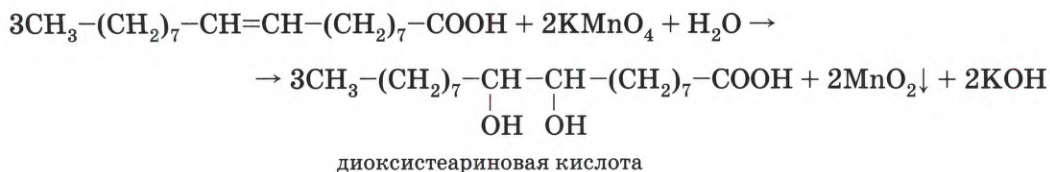
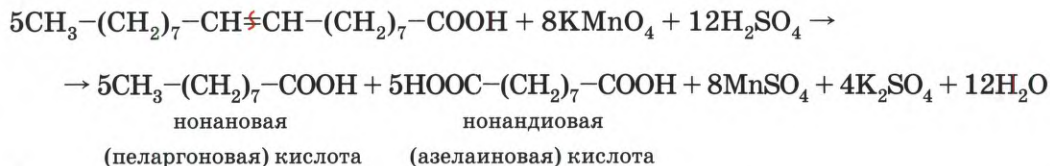


Рис. 53. Модель молекулы олеиновой кислоты



В жёстких условиях происходит разрыв и σ -, и π -связей:



Образование в результате окисления олеиновой кислоты нонановой и нонандиовой кислот, в молекулах которых имеются нормальные цепи из 9 атомов углерода, доказывает строение олеиновой кислоты, т.е. наличие в её молекуле нормальной углеродной цепи и положение двойной связи между 9-м и 10-м атомами углерода.

Олеиновую кислоту используют в производстве технических масел, красителей, парфюмерии.

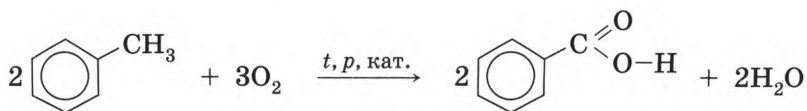
АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

Ароматические кислоты — производные ароматических углеводородов. Они могут быть, подобно алифатическим кислотам, одноосновными, двухосновными и многоосновными.

Общая формула одноосновных ароматических кислот:

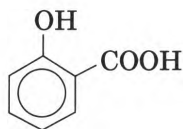


Простейшая одноосновная ароматическая кислота — *бензойная кислота* $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (соли — бензоаты). В промышленности её получают каталитическим окислением толуола кислородом воздуха при повышенных температуре и давлении в присутствии катализатора:

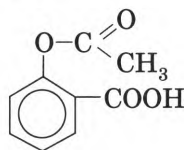


Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество, плохо растворимое в холодной и хорошо — в горячей воде. Она более сильная, чем одноосновные карбоновые кислоты алифатического ряда (за исключением муравьиной кислоты). Это объясняется большей поляризацией связи O—H в карбоксильной группе за счёт влияния бензольного кольца. Бензойная кислота вступает в те же реакции, что и алифатические кислоты. Так, с щелочами она образует соли — *бензоаты*, со спиртами — сложные эфиры.

Благодаря сильному антисептическому действию и нетоксичности бензойную кислоту и её соли применяют как пищевые добавки — консерванты в пищевой промышленности (добавка к соусам, рассолам, фруктовым сокам, мясному фаршу и др.), антисептик в медицине (главным образом в дерматологии), парфюмерии. Её используют в производстве синтетических волокон, красителей, лекарственных веществ. Например, из бензойной кислоты получают *салициловую кислоту*, а из неё — *ацетилсалициловую кислоту (аспирин)* — болеутоляющее и жаропонижающее средство:



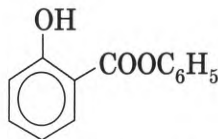
o-гидроксibenзойная
(салициловая) кислота



o-ацетоксibenзойная
(ацетилсалициловая)
кислота (аспирин)

Болеутоляющее (анальгетическое) действие эфиров салициловой кислоты известно уже несколько столетий. Античные врачи изготавливали жаропонижающие и болеутоляющие лекарства из листьев растений, которые, как теперь установлено, содержат производные салициловой кислоты. Сама салициловая кислота тоже действенный анальгетик, но она сильно раздражает желудок. Аспирин обладает гораздо меньшим раздражающим действием. В кислой среде желудка он остаётся неизменным и подвергается щелочному гидролизу в кишечнике, образуя салицилат натрия, который и всасывается в кровь.

Хорошо известен феноловый эфир салициловой кислоты (салол) — желудочное средство:



фениловый эфир салициловой кислоты (салол)

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

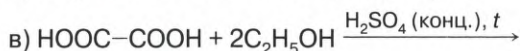
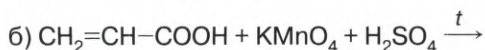
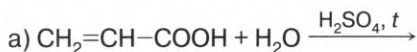
1. Составьте структурные формулы одноосновных непредельных кислот, имеющих состав $C_4H_6O_2$, и назовите их.
2. Напишите уравнения реакций: а) хлора с муравьиной, уксусной и акриловой кислотами; б) получения бензоата натрия, исходя из оксида кальция и углерода. Укажите условия их проведения.

Т 3. Бензойная кислота реагирует с каждым веществом набора

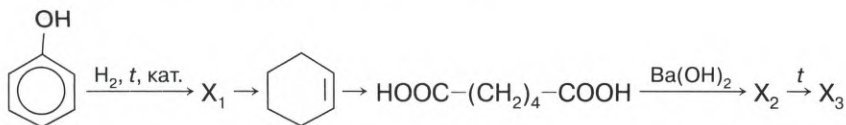
- а) C_6H_5ONa , $NaHSO_4$, C_2H_5OH
- б) $NaOH$, $NaHCO_3$, Cu
- в) CH_3OH , $NaHS$, Mg
- г) $NaNO_3$, C_6H_5ONa , ZnO

Напишите уравнения реакций бензойной кислоты с веществами этого набора.

4. Водный раствор кислородсодержащего соединения X изменяет окраску лакмуса в красный цвет. Это вещество реагирует со спиртами с образованием нерастворимых в воде жидкостей и обесцвечивает бромную воду. Приведите простейшую формулу, отвечающую веществу X, и уравнения всех реакций.
5. Закончите уравнения реакций, назовите полученные вещества:



6. Составьте уравнения следующих превращений, укажите условия протекания реакций, назовите органические вещества:



7. Вещество А состава $C_3H_4O_2$ легко полимеризуется, при взаимодействии с гидроксидом бария образует соединение состава $C_6H_6BaO_4$, с бромоводородом — $C_3H_5BrO_2$, с этанолом в кислотной среде — $C_5H_8O_2$. Напишите структурную формулу вещества А и его название, общую формулу веществ этого класса и уравнения описанных реакций.
8. Монокарбоновая органическая кислота присоединяет 2 г брома с образованием 2,9 г дибромпроизводного. Установите молекулярную и структурную формулы кислоты, назовите её.

9. При нагревании щавелевая кислота декарбоксилируется с образованием метановой кислоты и газа, вызывающего помутнение известковой воды. Определите массу осадка, образовавшегося при пропускании всего газа, выделившегося при разложении 27 г щавелевой кислоты, через избыток известковой воды.

*
10. Бензойная кислота и её производные содержатся в некоторых ягодах. Найдите информацию о том, в каких ягодах имеются бензойная кислота и бензоаты. Как это влияет на потребительские свойства этих ягод?

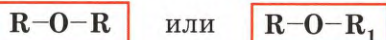
11. **Проект.** Используя дополнительные источники информации, составьте презентацию по теме «Карбоновые кислоты вокруг нас». Отрадите в ней распространение кислот в природе, использование веществ этого обширного класса в сельском хозяйстве, химической, пищевой и фармацевтической промышленности и др. Там, где это необходимо, приведите уравнения химических реакций.

§ 39

ЭФИРЫ

ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

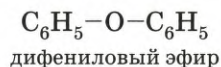
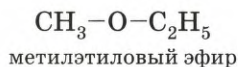
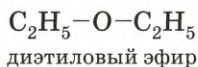
Простые эфиры — это органические соединения, в молекулах которых два углеводородных радикала связаны атомом кислорода:



Радикалы могут быть одинаковыми ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$) или разными ($\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$).

Номенклатура и изомерия

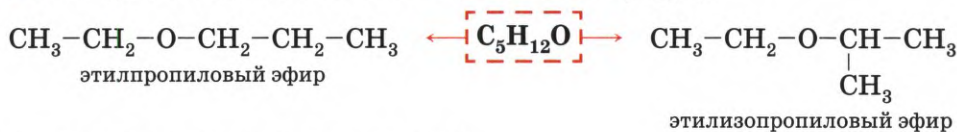
Названия простых эфиров составляют из названий радикалов с добавлением слова «эфир»:



Для простых эфиров характерна *структурная изомерия*:

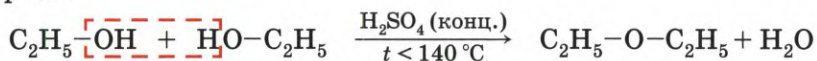
♦ межклассовая (простые эфиры изомерны одноатомным спиртам; с. 162);

♦ изомерия углеродного скелета (начиная с $C_4H_{10}O$):



Нахождение в природе и получение

В природе простые эфиры не встречаются. Один из способов их получения — межмолекулярная дегидратация двух молекул одного или различных спиртов:



Физические и химические свойства

Большинство простых эфиров — жидкости. Они имеют более низкие температуры кипения, чем изомерные им спирты, так как между их молекулами не образуются водородные связи. Так, диэтиловый эфир — легколетучая жидкость ($t_{\text{кип}} = 36^\circ\text{C}$). Простые эфиры легче воды и почти не растворяются в ней, но хорошо растворяются в органических растворителях и сами растворяют многие органические вещества.

По химическим свойствам простые эфиры — малоактивные соединения. Натрий не действует на них, они не гидролизуются водой, не взаимодействуют с щелочами и большинством кислот.

Простые эфиры огнеопасны, их нельзя хранить в открытых сосудах и на свету.

Применение

Диэтиловый эфир — одно из первых наркотических веществ. Впервые применять это вещество для общего наркоза при хирургических операциях начал Н.И. Пирогов. В настоящее время применяют другие наркотические вещества. Диэтиловый эфир используют в качестве растворителя, в производстве бездымного пороха.

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Сложные эфиры карбоновых кислот — это соединения, образующиеся при взаимодействии органических кислот со спиртами.

Общая формула сложных эфиров, образованных одноосновными карбоновыми кислотами и одноатомными спиртами:



Здесь R и R₁ — углеводородные радикалы, одинаковые или разные.

Исключение составляют эфиры, образованные муравьиной кислотой; они содержат один радикал:

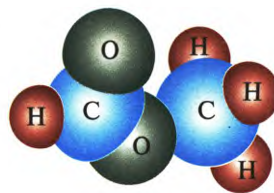
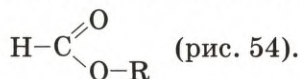


Рис. 54. Модель молекулы метилформиата

Номенклатура и изомерия

Названия сложных эфиров производят от названий кислот и спиртов, которые принимают участие в образовании их молекул.

По *систематической номенклатуре* названия сложных эфиров образуют с использованием суффикса **-ат**, т.е. по типу названий солей, только вместо металла указывают углеводородный радикал. По *рациональной номенклатуре* вначале называют кислоту, затем — прилагательное от названия спирта и добавляют слово «эфир» или составляют название из четырёх слов: вначале — прилагательное от названия спирта, затем слово «эфир», затем — название кислоты, образующей этот эфир (табл. 17).

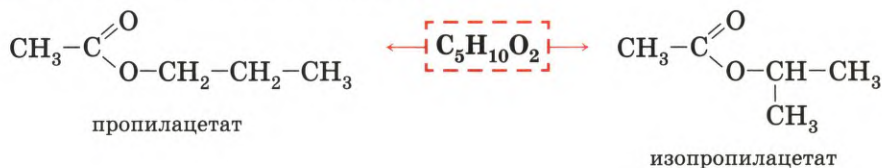
Таблица 17

Наиболее распространённые сложные эфиры

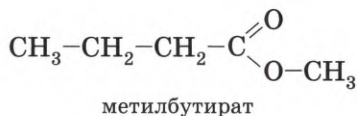
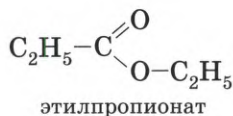
Формула	Название	
	систематическое	рациональное
HCOOCH_3	Метилформи ат	Муравьинометиловый эфир, метиловый эфир муравьиной кислоты
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилацет ат	Уксусноэтиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$	Этилбензо ат	Бензойноэтиловый эфир, этиловый эфир бензойной кислоты
HCOOC_6H_5	Фенилформи ат	Фениловый эфир муравьиной кислоты

Для сложных эфиров возможны все виды *структурной изомерии*.

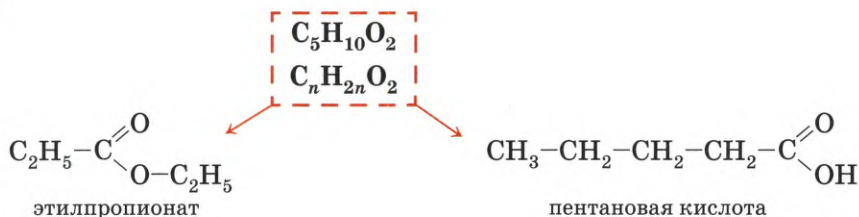
♦ Изомерия углеродного скелета:



♦ Изомерия положения функциональной группы $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}-}{\text{C}}}-$:



♦ Межклассовая изомерия (сложные эфиры изомерны карбоновым кислотам):



Нахождение в природе и получение

Сложные эфиры широко распространены в природе. Аромат цветов, ягод, фруктов обусловлен присутствием в них тех или иных сложных эфиров (табл. 18).

Таблица 18

Запахи сложных эфиров

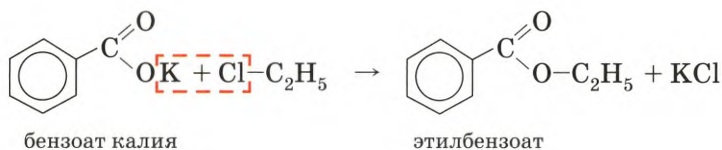
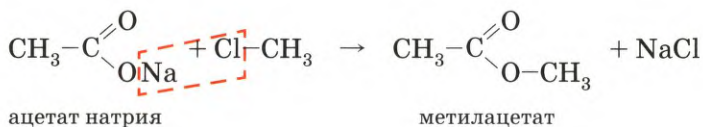
Эфир	Запах
Этиловый эфир масляной кислоты	Ананас
Изоамиловый эфир уксусной кислоты	Груша
Изобутиловый эфир уксусной кислоты	Банан
Метиловый эфир масляной кислоты	Яблоко

Несмотря на это, сложные эфиры для изготовления фруктовых эссенций получают синтетическим путём: выделение их из фруктов и цветов сложно в технологическом отношении.

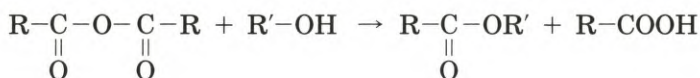
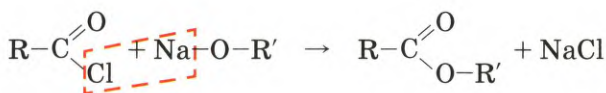
Сложные эфиры **получают**:

♦ известной вам **реакцией этерификации** (с. 213);

♦ действием солей карбоновых кислот на галогеналканы:



♦ взаимодействием хлорангидридов или ангидридов кислот со спиртами или алкоголями щелочных металлов:



В отличие от реакции этерификации эти реакции протекают необратимо.

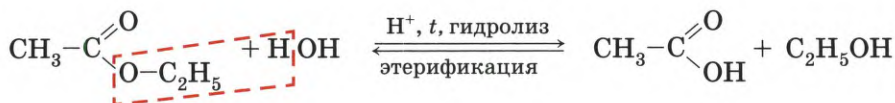
Физические и химические свойства

Сложные эфиры простейших кислот и спиртов — бесцветные летучие жидкости, малорастворимые в воде, обладают приятным запахом, кипят при более низких температурах, чем соответствующие им кислоты. Это обусловлено отсутствием гидроксильных групп в молекулах сложных эфиров, вследствие чего между ними не образуются водородные связи.

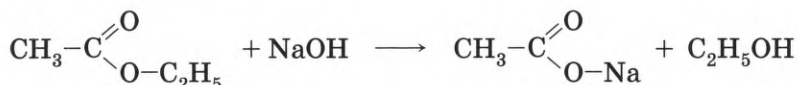
Сложные эфиры высших кислот и одноатомных спиртов — воскообразные вещества, например пчелиный воск.

Гидролиз. Характерное свойство сложных эфиров — взаимодействие с водой. Эта реакция обратна реакции этерификации. Процесс может проходить как в кислотной, так и в щелочной среде.

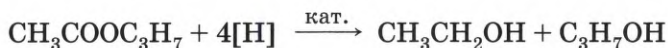
Кислотный гидролиз протекает *обратимо*, так как получающиеся при этом кислота и спирт вновь реагируют с образованием сложного эфира:



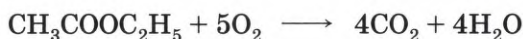
Щелочной гидролиз (**омыление**) протекает *необратимо*, поскольку образующаяся кислота нейтрализуется щёлочью и превращается в соль, которая не реагирует со спиртом:



Восстановление. Гидрирование сложных эфиров в присутствии катализаторов приводит к образованию двух спиртов, из которых один содержит столько же атомов углерода, сколько их было в исходной кислоте, а второй — сколько их было в исходном спирте:



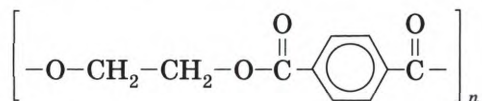
Горение (полное окисление). Эфиры легко сгорают, образуя оксид углерода(IV) и воду:



Применение

Благодаря аромату некоторые сложные эфиры используют для приготовления освежающих напитков и фруктовых вод, кондитерских изделий, парфюмерной продукции. Этиловый эфир уксусной кислоты и некоторые другие сложные эфиры применяют в качестве растворителей. Некоторые эфиры используют в медицине (лекарственные препараты аспирин, салол и др.), производстве пластмасс (полиметилметакрилат и др.).

В настоящее время в народном хозяйстве широко применяют высокомолекулярные сложные эфиры. Их получают путём поликонденсации многоосновных кислот с многоатомными спиртами. Например, при поликонденсации терефталевой кислоты с этиленгликолем образуется высокомолекулярный сложный эфир — *полиэтилентерефталат*:



Полиэтилентерефталат используют для получения синтетического волокна — *лавсана*.



Лабораторный опыт 3

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНОГО ЭФИРА

В колбу осторожно налейте готовую смесь для получения сложного эфира, состоящую из этилового спирта, уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты. Для равномерного кипения добавьте немного прокалённого речного песка. Закройте колбу пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку, где находится вода со льдом. Пробирку закройте ватой (рис. 55). Смесь осторожно нагревайте в течение нескольких минут.

Что вы наблюдаете? Какое вещество образовалось в пробирке?

Удалите вату. Ощущается ли запах эфира?

Составьте уравнение реакции, укажите названия реакции и её продукта.

Для чего в смесь была добавлена концентрированная серная кислота?

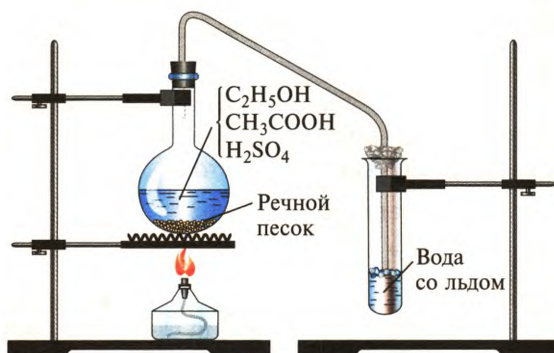


Рис. 55.
Получение
этилацетата

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

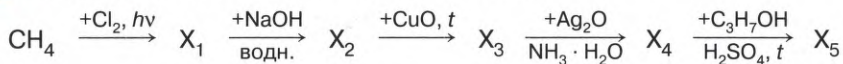
- Составьте уравнения следующих реакций:
 - этерификации уксусной кислоты 3-метилбутанолом-1;
 - гидролиза пропилового эфира бензойной кислоты;
 - этерификации муравьиной кислоты этиленгликолем.
- Одно из двух веществ состава $C_3H_6O_2$ вытесняет оксид углерода(IV) из карбоната натрия, другое не реагирует с этой солью, но при нагревании с раствором гидроксида натрия образует спирт и соль. Напишите структурные формулы этих соединений и уравнения описанных реакций. Для реакции обмена составьте сокращённое ионно-молекулярное уравнение реакции.

Т 3. *Неизомеры между собой вещества следующих классов*

- а) альдегиды и кетоны
б) сложные эфиры и карбоновые кислоты
в) спирты и простые эфиры
г) кислоты и соли

4. Составьте структурные формулы всех веществ, отвечающих составу $C_4H_{10}O$, назовите все вещества, укажите классы органических веществ, к которым они относятся.

Т 5. В результате следующих превращений:



образуется конечный продукт X_5

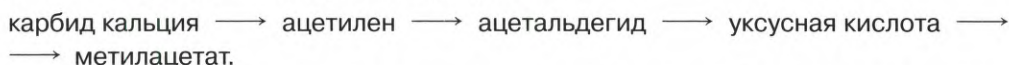
- а) метилпропионат
б) пропилформиат
в) дипропиловый эфир
г) пропилацетат

Составьте уравнения реакций и назовите вещества X_1 — X_5 .

6. Предложите способ получения этилового эфира уксусной кислоты из природного сырья. Составьте цепочку превращений, напишите уравнения реакций, укажите условия их протекания. Генетическую связь между какими классами органических веществ иллюстрирует составленная вами цепочка превращений?

7. Фенилэтиловый эфир используют в синтезе красителей, лекарственных веществ. Напишите уравнения реакций получения этого вещества, исходя из фенола, этанола и необходимых неорганических реагентов.

8. Составьте уравнения следующих превращений:



Вычислите массу эфира, полученного из 80 г карбида кальция с массовой долей примесей 20% (выход эфира составляет 80%).

9. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. В результате гидролиза этого эфира получают два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объёмы углекислого газа (при одинаковых условиях). Определите структурную формулу этого эфира.

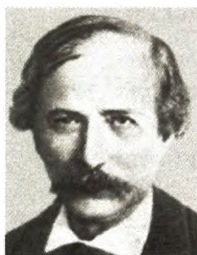
10. Имеются два изомерных вещества, плотность паров которых по водороду равна 30. Одно из них при гидролизе образует два кислородсодержащих вещества, другое легко вступает в реакцию этерификации со спиртами. Напишите формулы этих веществ и уравнения описанных реакций.

*** 11. Проект.** Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте презентацию по теме «Сложные эфиры в природе, их получение и применение».

ЖИРЫ

СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И НОМЕНКЛАТУРА

Среди сложных эфиров особое место занимают жиры, состав которых установил французский химик Э. Шеврель в 1811 г. При нагревании жиров с водой в присутствии щёлочи он выделил глицерин и различные карбоновые кислоты. Его соотечественник М. Бертло в 1854 г. осуществил обратный процесс — синтез жира, нагревая глицерин с высшими карбоновыми кислотами.

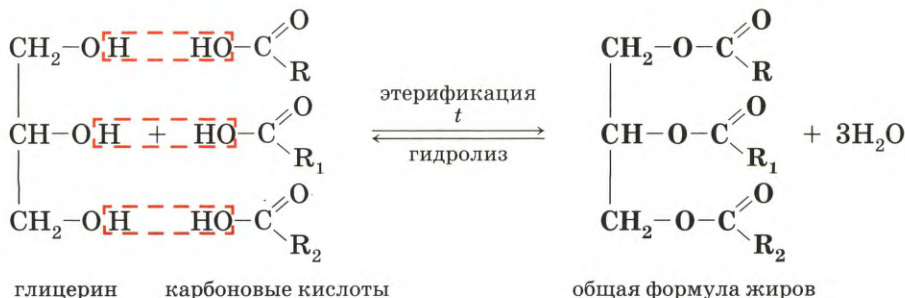


Пьер Эжен Марселен Бертло

(1827—1907)

Французский химик. Известен своими работами в области органической химии, термохимии, истории химии и др. Синтезировал большое число органических соединений, среди них ацетилен (из простых веществ), бензол (из ацетилена), этиловый спирт (гидратацией этилена), муравьиную кислоту (взаимодействием оксида углерода(II) с гидроксидом калия), жиры (нагреванием глицерина с соответствующими кислотами). Изучил скорость образования сложных эфиров, ввёл в химию понятия экзо- и эндотермических реакций.

Анализ и синтез жиров позволили сделать вывод, что **жиры** — это сложные эфиры трёхатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот:



Здесь R, R₁ и R₂ — углеводородные радикалы (могут быть разными и одинаковыми), как правило, с большим числом (≥15) атомов углерода. В некоторых жирах встречаются и остатки низших кислот, например в сливочном масле содержатся углеводородные радикалы —C₃H₇, входящие в состав масляной кислоты C₃H₇COOH (рис. 56).

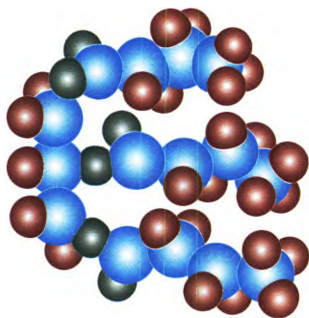
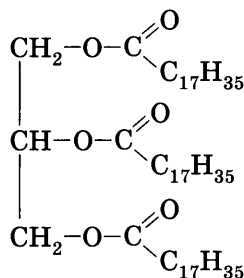


Рис. 56. Модель молекулы глицеринового эфира масляной кислоты

Поскольку жиры — это сложные эфиры, то они имеют соответствующие названия, например:



эфир глицерина и стеариновой кислоты —
тристеарат глицерина (тристеарин)

В зависимости от состава остатков кислот жиры бывают *твёрдыми* и *жидкими*. Твёрдые жиры являются эфирами преимущественно предельных высших кислот, а жидкие жиры — непредельных.

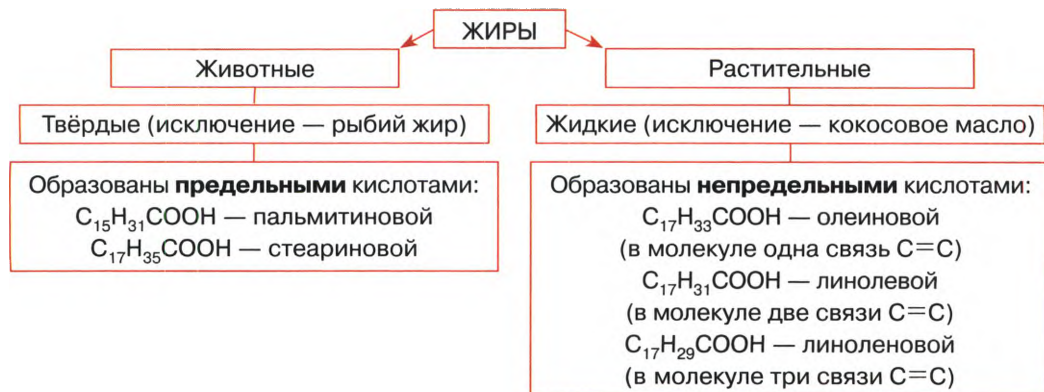
По происхождению жиры подразделяют на растительные и животные.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Большинство животных жиров (говяжий, бараний и др.) — твёрдые вещества (рыбий жир жидкий). Жидкие жиры встречаются главным образом в растениях, поэтому их называют *растительными маслами* (подсолнечное, кукурузное, хлопковое и др.). Известен и твёрдый растительный жир — кокосовое масло (схема 4).

Схема 4

Состав и свойства жиров



Жиры легче воды и в ней нерастворимы, но хорошо растворяются в органических растворителях, таких как диэтиловый эфир, бензин, хлороформ и др.

Температура плавления жиров зависит от состава остатков кислот. Чем больше массовая доля остатков непредельных кислот в жире, тем ниже его температура плавления. Различие в температурах плавления связано с тем, что предельные углеводородные цепи могут быть «упакованы» плотнее, чем непредельные, тем более что остаток непредельных кислот имеет *цис*-конфигурацию, поэтому цепи изогнуты и не могут плотно прилегать друг к другу (см. рис. 51 на с. 224 и рис. 53 на с. 231).

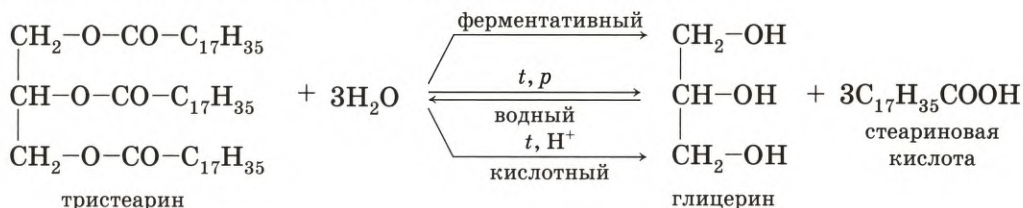
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Гидролиз. Для жиров, как и для всех других сложных эфиров, характерна реакция гидролиза. В зависимости от условий различают гидролиз жиров:

- ♦ *водный* (без катализатора при высоких температуре и давлении);
- ♦ *кислотный* (в присутствии кислот в качестве катализатора);
- ♦ *щелочной* (омыление, под действием щелочей);
- ♦ *ферментативный* (происходит в живых организмах под действием ферментов).

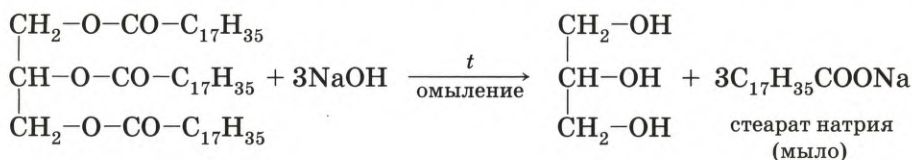
Гидролиз жиров используют в технике для получения глицерина, карбоновых кислот и мыла.

Для получения глицерина и карбоновых кислот жир нагревают с водой (при 170 °С и повышенном давлении) в автоклавах:



При длительном хранении в естественных условиях жиры, например сливочное масло, подвергаются частичному гидролизу. Образовавшаяся, хотя и в небольшом количестве, масляная кислота $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ придаёт неприятный вкус и запах сливочному маслу. Этот процесс называют **прогорканием**.

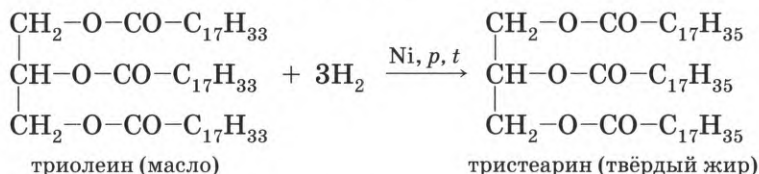
При проведении гидролиза в щелочной среде (в растворе щёлочи или карбоната натрия) выделяются натриевые соли карбоновых кислот, которые являются *мылами*. Поэтому щелочной гидролиз жиров называют **омылением**:



Этот процесс известен с давних времён, когда для получения мыла животные жиры кипятили с водой и древесной золой, содержащей карбонат калия.

Растительные масла содержат остатки непредельных карбоновых кислот, поэтому они вступают во все реакции ненасыщенных соединений.

Гидрирование (гидрогенизация) жиров. Для получения мыла и других веществ используют преимущественно твёрдые жиры. Однако они являются ценным продуктом питания. С целью экономии животных жиров растительные масла, в состав которых входят остатки непредельных кислот, превращают в твёрдые. Для этого проводят их *гидрирование (гидрогенизацию)*. Через нагретую смесь масла с тонко измельчённым катализатором (никель) под давлением пропускают водород. Он присоединяется по месту двойных связей ($-\text{CH}=\text{CH}-$) в углеводородных радикалах, и жидкое масло превращается в твёрдый продукт — *саломас*:



Получают гидрированный жир двух видов: *технический саломас* (для технических целей) и *пищевой саломас* (для получения маргарина).

Галогенирование. Жидкие жиры обесцвечивают бромную воду. Это *качественная реакция* на растительные масла.

Окисление и полимеризация. Растительные масла, содержащие остатки кислот с двумя двойными связями и более, под воздействием кислорода воздуха окисляются и полимеризуются, образуя твёрдые прозрачные водонепроницаемые плёнки. Подобные масла называют *высыхающими маслами* (льняное, конопляное и др.). Их способность «высыхать» на воздухе используют для производства *олифы* — основы для масляных красок.

Подобные масла окисляются и раствором перманганата калия. При мягком окислении разрываются π -связи и образуются гликоли; в жёстких условиях происходит разрыв двойных связей и получается смесь моно- и дикарбоновых кислот. Напишите уравнения реакций самостоятельно.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖИРОВ

Жиры, подобно углеводам и белкам, получают из природных источников. Сегодня треть производимых в мире жиров применяют в технических целях: для производства карбоновых кислот и глицерина, мыла и косметических средств, масляных красок и других материалов.



Лабораторный опыт 4

СВОЙСТВА ЖИРОВ

1. Растворимость жиров

В три пробирки налейте по 1 см^3 воды, этилового спирта, бензина и поместите в них примерно одинаковые кусочки твёрдого жира или по 2–3 капли растительного масла. Наблюдайте, что происходит при встряхивании пробирок. Отметьте, в какой жидкости жиры лучше растворяются. Каким растворителем вы будете пользоваться при выведении жировых пятен с ткани?

2. Непредельный характер жидких жиров

В одну пробирку налейте $1\text{--}2\text{ см}^3$ подсолнечного масла, во вторую поместите кусочек твёрдого животного жира и нагрейте её до расплавления жира. К содержимому каждой пробирки добавьте немного бромной воды и встряхните смеси. Отметьте, в какой из пробирок бромная вода обесцветилась. О чём это свидетельствует? Составьте уравнение реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Напишите уравнения реакций кислотного и щелочного гидролиза олеостеарино-пальмитина.
2. Составьте уравнения следующих превращений:
трипальмитин \longrightarrow глицерин \longrightarrow триолеин \longrightarrow тристеарин \longrightarrow стеарат калия.
Каково агрегатное состояние триолеина и тристеарина? Составьте уравнения реакций, характерных для триолеина как сложного эфира и непредельного соединения.
3. Какое тривиальное название имеет бутановая кислота? Как вы думаете почему?
4. Для полного гидролиза $17,8\text{ г}$ твёрдого жира, образованного одной органической кислотой, потребовалось 15 мл 4 М раствора гидроксида натрия. Установите структурную формулу жира.
- *
5. Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте сообщения по одной из тем «Жиры в природе, жизни человека и человечества», «Жиры в промышленности».
6. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте заметку «М. Бертелло — признанный мастер органического синтеза».

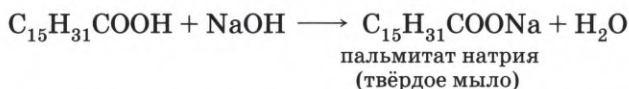
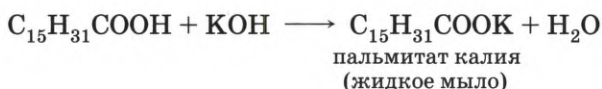
МЫЛА И СИНТЕТИЧЕСКИЕ МОЮЩИЕ СРЕДСТВА

Мыла́ — это натриевые или калиевые соли высших предельных монокарбоновых кислот.

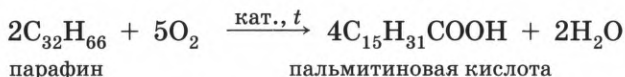
Калиевые соли — это *жидкие мыла*, а натриевые — *твёрдые*. Калиевые мыла лучше растворимы в воде, они содержатся в шампунях и кремах для бритья. Натриевые мыла ограниченно растворимы, их используют для получения хозяйственного и туалетного мыла, которые выпускаются в виде брикетов различной формы. При получении туалетного мыла добавляют душистые и красящие вещества, антисептики.

Ещё до недавнего времени для получения мыла использовали жиры. Для этого их подвергали щелочному гидролизу (омылению).

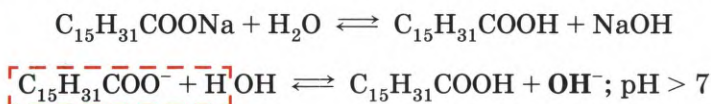
В настоящее время мыла получают нейтрализацией синтетических кислот:



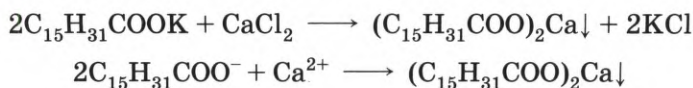
Кислоты, необходимые для производства мыла, преимущественно получают каталитическим окислением парафинов нефти:



Растворение мыла как соли сильного основания и слабой кислоты сопровождается гидролизом, при этом создаётся *щелочная среда*, которая оказывает вредное воздействие на многие ткани, особенно на шерсть, шёлк:



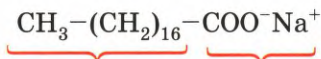
В жёсткой и морской воде моющее действие мыла уменьшается (оно не мылится, не пенится) вследствие образования нерастворимых кальциевых или магниевых солей (в виде хлопьев):



Основу любого моющего средства составляют поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Поверхностно-активные вещества — это органические соединения, содержащие две противоположные по свойствам группы: полярную ($-\text{COOH}$, $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{OH}$ и др.) и неполярный углеводородный радикал, состоящий из 10–18 атомов углерода.

Полярные группы «растворяются» в воде, их называют *гидрофильными*, а неполярные — в жирах, это *гидрофобные* группы. Например, в стеарате натрия:



углеводородный радикал (гидрофобная часть) полярная группа (гидрофильная часть)

В настоящее время известно много различных ПАВ, входящих в состав синтетических моющих средств.

Одну из групп ПАВ составляют соли кислых эфиров серной кислоты с высшими спиртами $\text{RO}-\text{SO}_2\text{Na}$, где R — предельный углеводородный радикал, содержащий от 8 до 18 атомов углерода. В качестве катиона в них могут входить не только натрий и калий, но также аммоний, органические основания — амины. Схему получения ПАВ этой группы в общем виде можно представить так:



Грязь удерживается на ткани тонким слоем жиров, которые должны быть удалены в первую очередь. При стирке загрязнённой ткани частицы ПАВ окружают капли жира (рис. 57) так, что неполярные группы (обозначены зигзагами M) оказываются «растворёнными» в жире, а полярные — в воде. В результате капли жира становятся гидрофильными и переходят в раствор. Поверхностно-активные вещества — хорошие пенообразователи. Загрязняющие частицы, прилипая к пузырькам пены, удаляются вместе с ней из моющего раствора.

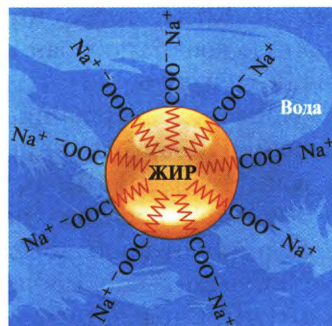


Рис. 57. Капля жира в среде моющего вещества

В отличие от обычного мыла ПАВ не подвергаются гидролизу, поэтому их растворы нейтральны. Они сохраняют моющее действие в жёсткой и даже морской воде, так как образующиеся при этом кальциевые и магниевые соли растворимы.

Основное количество ПАВ идёт на получение синтетических моющих средств.

Синтетические моющие средства (СМС) — это композиции, в состав которых помимо поверхностно-активных веществ входят различные добавки, органические и неорганические.

Роль этих добавок различна:

- ♦ препятствуют повторному оседанию на ткань загрязняющих веществ из раствора (*антиосадители*, например циклические полифосфаты);
- ♦ усиливают действие ПАВ;
- ♦ придают ткани приятный запах (*парфюмерные отдушки*);
- ♦ умягчают воду (например, кальцинированная сода Na_2CO_3) и повышают или понижают пенообразование;
- ♦ дезинфицируют и отбеливают.

Сочетание таких добавок позволяет получать СМС с заданными свойствами.

Рассмотрим некоторые применяемые в производстве СМС отбеливатели.

♦ Кислородсодержащие отбеливатели — производные пероксида водорода (например, перборат натрия $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$). Их действие основано на выделении в процессе отбеливания кислорода.

♦ Хлорсодержащие отбеливатели (например, гипохлорит натрия NaClO) при отбеливании выделяют хлор, который наряду с отбеливающим оказывает дезинфицирующее действие. Хлорные отбеливатели применяют при умеренной температуре, так как при кипячении гипохлорит натрия разлагается. Кроме того, они в растворе подвергаются гидролизу, создавая щелочную среду, которая негативно воздействует на многие ткани — шерсть, шёлк, лён, хлопок.

Кислородсодержащие отбеливатели более мягкие, их эффективность, наоборот, возрастает при нагревании.

Синтетические моющие средства устойчивы и с трудом разрушаются, поэтому они способны накапливаться в окружающей среде и загрязнять её. В отличие от карбоновых кислот сульфокислоты не разлагаются микроорганизмами и накапливаются в водоёмах, что ведёт к гибели водной флоры и фауны. Следовательно, при создании новых моющих средств необходимо учитывать не только их эффективность, но и способность к биологическому распаду.



Лабораторный опыт 5

СВОЙСТВА МОЮЩИХ СРЕДСТВ

1. Свойства мыла

В пробирку налейте 4–6 см³ дистиллированной воды и растворите в ней при нагревании стружки хозяйственного мыла (1 г). Полученный раствор налейте в четыре пробирки.

В первую пробирку прилейте несколько капель фенолфталеина. Отметьте его цвет, составьте сокращённое ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза мыла.

Во вторую пробирку прилейте соляной кислоты до образования хлопьев. Что собой представляют эти хлопья? Составьте молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения реакции. Проверьте, растворяются ли хлопья при добавлении щёлочи. Объясните эти явления. Сохраняет ли мыло моющее действие в кислотных растворах?

В третью пробирку прилейте раствор хлорида кальция. Что наблюдаете? Напишите молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения реакции. Укажите, какое свойство мыла иллюстрирует данный опыт.

2. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств

Приготовьте примерно 2–3 см³ раствора одного из синтетических моющих средств в дистиллированной воде.

В две пробирки влейте по 4–5 см³ жёсткой воды (она содержит ионы Ca²⁺ и Mg²⁺). В одну из пробирок добавляйте по каплям раствор мыла из четвёртой пробирки (опыт 1), в другую — раствор синтетического моющего средства. После добавления каждой капли содержимое пробирок встряхивайте.

Отметьте, в каком случае приходится прибавлять больше раствора для образования устойчивой пены, и сделайте вывод о преимуществах синтетических моющих средств. Укажите их недостатки.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Какие вещества относят к ПАВ? Каковы особенности их строения? Объясните механизм моющего действия ПАВ. Как ведут себя ПАВ на границе раздела: а) вода — воздух; б) вода — масло?
2. Назовите области применения ПАВ и СМС. Какие компоненты включают в состав СМС и с какой целью?

3. Волосы, вымытые мылом в жёсткой воде, утрачивают шелковистость, плохо расчёсываются. Это объясняется тем, что их поверхность покрывается тонким белым налётом кальциевых и магниевых солей карбоновых кислот, например стеарата кальция. Напишите уравнения химических реакций, протекающих при использовании мыла в жёсткой воде.
4. Соединение X_1 , широко используемое в быту, — белое твёрдое вещество, окрашивающее пламя в жёлтый цвет. При обработке водного раствора вещества X_1 соляной кислотой выпадает осадок X_2 , а при обработке такого же раствора X_1 раствором хлорида кальция образуется осадок X_3 . Определите вещества X_1 , X_2 , X_3 и напишите уравнения всех описанных реакций.
5. Объясните преимущества кислородсодержащих отбеливателей по сравнению с хлорсодержащими.
6. Вычислите, сколько тонн мыла, содержащего 70% стеарата натрия, можно получить, действуя гидроксидом натрия на 1,5 т жиров, содержащих 80% тристеарина.
- *
7. Используя дополнительные источники информации, подготовьте сообщение по теме «История создания мыла».

Амины

Известны органические вещества, в состав которых кроме углерода и водорода входят ещё кислород и азот. К ним относятся известные вам нитросоединения — нитрометан, нитробензол, нитроглицерин и др. Из азотсодержащих соединений в данной главе рассмотрим амины. Другие азотсодержащие вещества: аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты — представлены в следующем разделе.

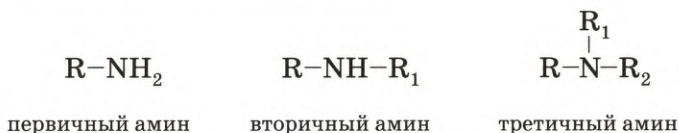
§ 42

АМИНЫ

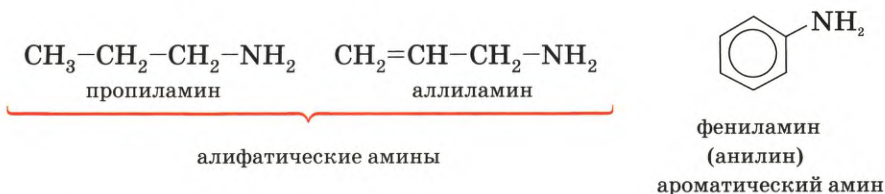
Повторите: строение молекулы и свойства аммиака.

Амины — это производные аммиака, в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

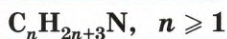
В зависимости от числа замещённых атомов водорода различают **первичные, вторичные и третичные амины**:



В зависимости от природы радикала амины делят на **алифатические** (предельные и непредельные), **ароматические** и др.:



Мы рассмотрим предельные алифатические амины. Их общая формула:



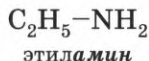
Для первичных аминов её можно записать так:



Функциональная группа предельных первичных аминов — **аминогруппа** $-\text{NH}_2$.

НОМЕНКЛАТУРА И ИЗОМЕРИЯ

Амины чаще всего называют по *рациональной номенклатуре*. Названия первичных аминов образуют от названий углеводородных радикалов с добавлением суффикса **-амин**:



В названиях вторичных и третичных аминов радикалы перечисляют в алфавитном порядке:

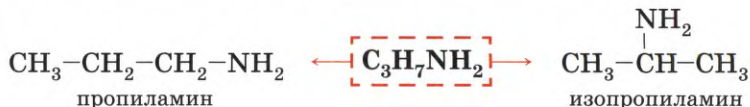


Для предельных аминов характерна *структурная изомерия*.

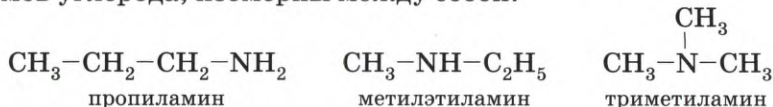
♦ Изомерия углеродного скелета (начиная с $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$):



♦ Изомерия положения аминогруппы (начиная с $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$):



♦ Первичные, вторичные и третичные амины, содержащие одинаковое число атомов углерода, изомерны между собой:



СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Строение молекул аминов аналогично строению молекулы аммиака (рис. 58). Атом азота в молекулах аминов, как и в молекулах аммиака, на-

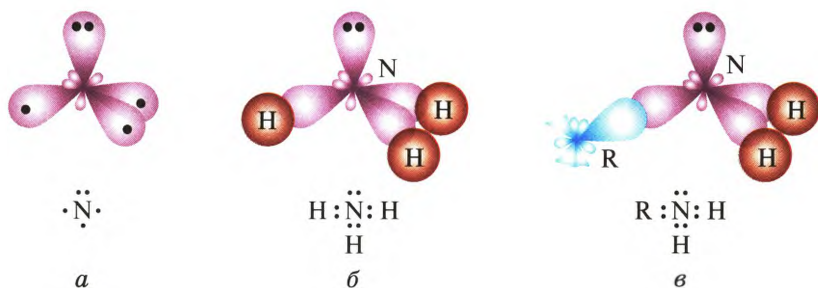


Рис. 58. Образование химических связей в молекулах аммиака и амина:
a — четыре sp^3 -гибридные орбитали атома азота; *б* — молекула аммиака NH_3 ;
в — молекула первичного амина $\text{R}-\text{NH}_2$

ходится в состоянии sp^3 -гибридизации. На трёх sp^3 -гибридных орбиталях находится по одному электрону, эти орбитали участвуют в образовании σ -связей N—C и N—H. На четвёртой орбитали находится неподелённая электронная пара, которая определяет основные свойства как аммиака, так и аминов.

Следовательно, амины являются органическими основаниями — органическими аналогами аммиака.

Низшие амины — метиламин (рис. 59), этиламин, диметиламин и триметиламин — газообразные вещества с запахом аммиака, хорошо растворимы в воде, так как их молекулы образуют водородные связи с молекулами воды. По мере увеличения числа атомов углерода в молекуле растворимость аминов в воде уменьшается. Далее идут жидкости со слабым запахом тухлой рыбы, с постепенно повышающейся температурой кипения. Высшие амины — твёрдые нерастворимые вещества, не имеющие запаха.

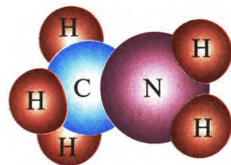


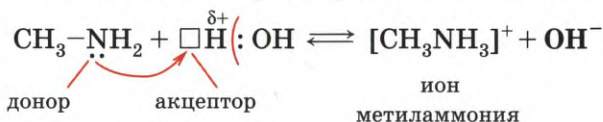
Рис. 59. Модель молекулы метиламина

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства аминов обусловлены наличием в их молекулах аминогрупп и поэтому сходны с химическими свойствами аммиака. Свободная электронная пара атома азота способна взаимодействовать с вакантной орбиталью иона водорода (протона) по донорно-акцепторному механизму, поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства: образуют гидроксиды, соли.

Взаимодействие с водой. Подобно аммиаку (с. 22), амины при растворении в воде присоединяют ион водорода из молекулы воды. В результа-

те в растворе накапливаются гидроксид-ионы, и он становится щелочным (лакмус приобретает синий цвет, фенолфталеин — малиновый):



В водных растворах амины более сильные основания, чем аммиак. Это объясняется различием состава их молекул. Если в молекуле аммиака к атому азота как более электроотрицательному смещаются электроны только от атомов водорода, то в молекуле амина ещё и электроны углеводородного радикала (радикал обладает +I-эффектом). В результате электронная плотность на атоме азота увеличивается, поэтому он сильнее притягивает протон из воды, что ведёт к усилению основных свойств. Вторичные амины (диметиламин) — более сильные основания, чем первичные

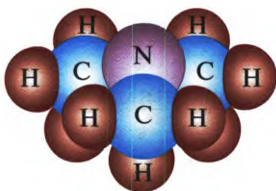


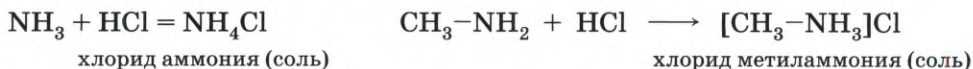
Рис. 60. Модель молекулы триметиламина

(метиламин), поскольку два радикала создают на атоме азота бóльшую электронную плотность, чем один. Для третичных аминов, кроме того, важную роль играет пространственный фактор. Три радикала заслоняют электронную пару атома азота и затрудняют её взаимодействие с другими молекулами (рис. 60). Вследствие этого третичные амины — более слабые основания, чем вторичные. Они занимают промежуточное положение между аммиаком и первичными аминами:

	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[(\text{CH}_3)_2\text{NH}]\text{OH}$	$[\text{CH}_3\text{NH}_2]\text{OH}$	$[(\text{CH}_3)_3\text{N}]\text{OH}$
K_d	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$5,99 \cdot 10^{-4}$

➔
 Основные свойства возрастают

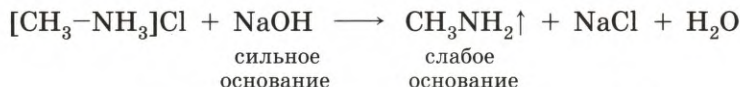
Взаимодействие с кислотами (реакция нейтрализации). Как основания амины, подобно аммиаку, реагируют с кислотами, образуя соли (реакцию с азотистой кислотой см. далее):



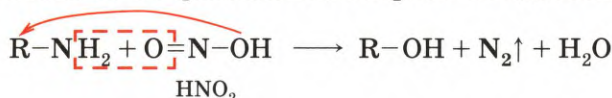
Соли аминов (как и соли аммония) — кристаллические вещества ионного строения, хорошо растворимы в воде. В водных растворах они диссоциируют как сильные электролиты:



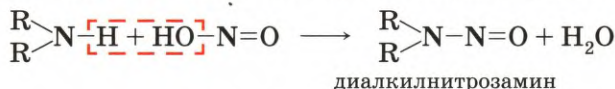
Щёлочи как более сильные основания вытесняют амины (как и аммиак) из их солей:



Взаимодействие с азотистой кислотой. Первичные амины реагируют с азотистой кислотой с образованием **спиртов** и выделением **азота**:

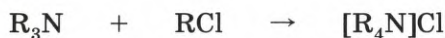
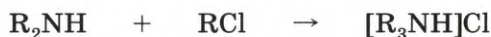


Вторичные амины при действии азотистой кислоты образуют **нитрозамины** — маслянистые жидкости жёлтого цвета с характерным запахом:



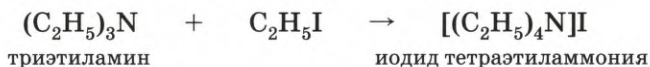
Реакция **третичных** аминов с азотистой кислотой не сопровождается внешними признаками. Таким образом, азотистая кислота — реактив, позволяющий определить тип амина.

Взаимодействие с галогеналканами (алкилирование) с образованием солей аминов более высокой степени замещённости и четвертичных солей (другое название — соли четвертичных аммониевых оснований):

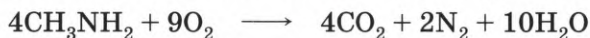


соль четвертичного
аммониевого основания

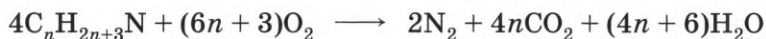
Например:



Горение. Амины в отличие от аммиака* горят на воздухе (аммиак горит в кислороде). При этом образуются оксид углерода(IV), азот и вода (электронный баланс для уравнения этой реакции приведён на с. 33):



Уравнение реакции горения предельных алифатических аминов в общем виде:

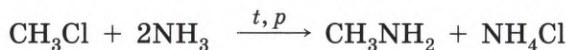


ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

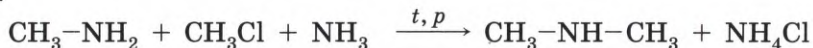
Основные способы получения аминов — алкилирование аммиака и восстановление нитросоединений.

♦ **Алкилирование аммиака** осуществляется:

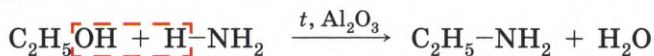
а) при нагревании галогеналканов с аммиаком под давлением (**реакция Гофмана**):



При избытке галогеналкана полученный первичный амин также вступает в реакцию алкилирования, превращаясь во вторичный и далее — в третичный:

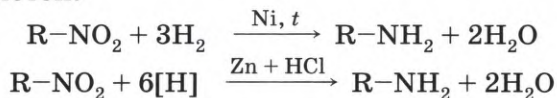


б) при пропускании паров спирта и аммиака при температуре 300 °С над катализатором:



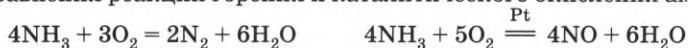
Если спирт в избытке, алкильными радикалами могут замещаться два или три атома водорода в молекуле аммиака. Уравнения реакций напишите самостоятельно.

♦ **Восстановление нитросоединений.** В промышленности для этого используют водород в присутствии никелевого катализатора, а в лаборатории — атомарный водород, который образуется при взаимодействии цинка или железа с кислотой:



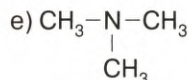
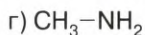
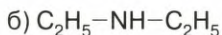
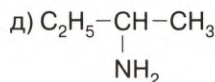
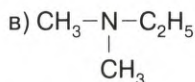
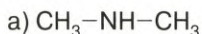
Низшие амины используют для получения лекарственных веществ, полимерных материалов. Гексаметилендиамин $\text{NH}_2\text{—}(\text{CH}_2)_6\text{—NH}_2$ — исходное вещество для синтеза нейлона. Высшие амины применяют как ингибиторы коррозии металлов.

* Сравните уравнения реакций горения и каталитического окисления аммиака:



ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте электронную и структурную формулы диметиламина. Укажите валентность и степени окисления атомов углерода.
2. Из приведённых формул выпишите формулы: а) гомологов; б) изомеров. Назовите их.



- Т** 3. Приведён перечень свойств, характерных для низших аминов и аммиака: 1) газы; 2) имеют сходные запахи; 3) растворимы в воде; 4) растворы проявляют кислотные свойства; 5) вступают в реакции с кислотами; 6) горят с образованием оксидов азота; 7) их соли — электролиты. Среди них ошибочными являются

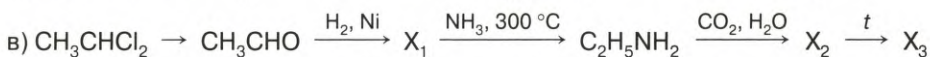
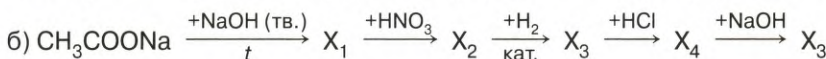
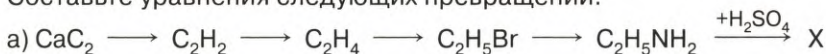
а) 4, 6

б) 2, 4, 6, 7

в) 1, 2, 7

г) 7

4. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества.

5. Составьте уравнения реакций:

а) диметиламина с серной кислотой;

б) метиламина и диметиламина с азотистой кислотой;

в) хлорида диметиламмония с гидроксидом калия;

г) этиламина с хлорметаном;

д) триэтиламина с хлорэтаном.

6. Напишите уравнения реакций получения:

а) изобутиламина исходя из этана; б) изопропиламина исходя из пропена.

7. Составьте схему и уравнения реакций получения диэтиламина из этена и неорганических веществ.

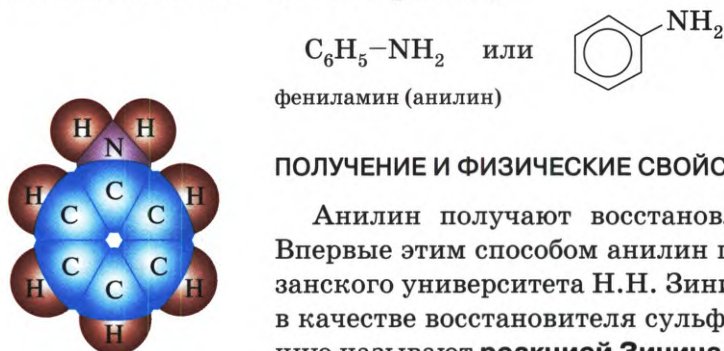
8. Для нейтрализации 20 г водного раствора метиламина потребовалось 12,3 мл 0,1 М соляной кислоты. Вычислите массовую долю (%) метиламина в растворе.

9. Выведите формулу органического вещества, если при сгорании 14,6 г этого соединения образуется 17,92 л углекислого газа, 2,24 л (н.у.) азота и 19,8 г воды. Плотность паров вещества по гелию равна 18,25.

- *** 10. **Проект.** Составьте схему, отражающую области практического применения аминов, и укажите, на каких свойствах основано использование этих веществ. Там, где это возможно, приведите уравнения реакций.

АНИЛИН

В ароматических аминах аминогруппа $-\text{NH}_2$ непосредственно связана с атомом углерода бензольного кольца. Простейший представитель ароматических аминов — анилин (рис. 61):



ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Анилин получают восстановлением нитробензола. Впервые этим способом анилин получил профессор Казанского университета Н.Н. Зинин в 1842 г., используя в качестве восстановителя сульфид аммония. Эту реакцию называют **реакцией Зинина**:

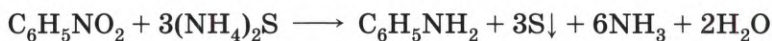


Рис. 61. Модель молекулы анилина

Николай Николаевич Зинин (1812–1880)



Русский химик-органик, профессор Казанского университета, затем — Санкт-Петербургской медико-хирургической академии. Академик Петербургской академии наук.

Основатель школы русских химиков-органиков (А.М. Бутлеров, А.П. Бородин, Н.Н. Бекетов и др.). Открыл реакцию восстановления нитробензола в анилин (реакция Зинина). Известный немецкий химик А.В. Гофман высоко оценил значение этого открытия: «Если бы Зинин не сделал ничего более, кроме превращения нитробензола в анилин, то имя его и тогда осталось бы записанным золотыми буквами в истории химии».

На основе нитросоединений Н.Н. Зинин синтезировал много новых веществ. Его синтезы послужили научной основой для создания промышленности синтетических красителей.

В настоящее время в лаборатории в качестве восстановителя используют атомарный водород, в промышленности — водород в присутствии гидрирующего катализатора (платины). Уравнения реакций напишите самостоятельно.

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость со слабым характерным запахом, малорастворимую в воде, но хорошо растворимую в спирте, эфире, бензоле. *Анилин — сильный яд, действует на кровь.*

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Химические свойства анилина обусловлены наличием в его молекуле аминогруппы $-\text{NH}_2$ и бензольного ядра, которые оказывают взаимное влияние друг на друга.

Реакции с участием аминогруппы

В молекуле анилина неподелённая электронная пара азота притягивается π -электронной системой бензольного ядра (рис. 62).

Электронная плотность на атоме азота уменьшается, и он слабее связывает ион водорода, поэтому анилин более слабое основание, чем предельные амины и аммиак:

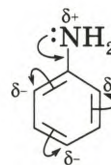
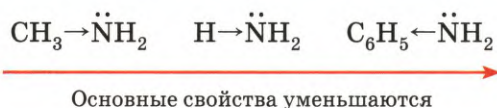
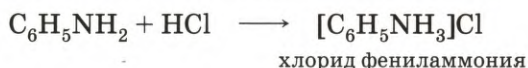


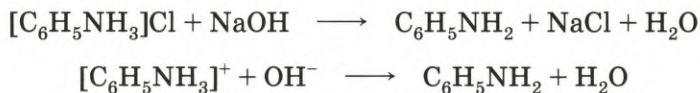
Рис. 62. Распределение электронной плотности в молекуле анилина

Водный раствор анилина *не изменяет окраску индикаторов*. Со слабыми кислотами и водой анилин практически не взаимодействует.

Анилин образует соли *только* с сильными кислотами:

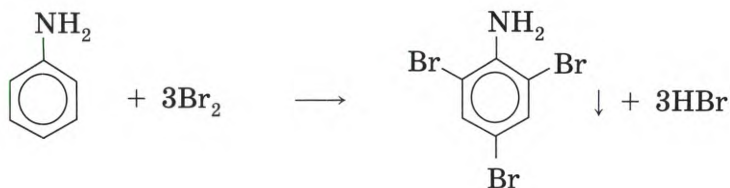


Соли фениламмония растворимы в воде. Щёлочи вытесняют из них анилин:



Реакции с участием бензольного кольца

Аминогруппа как ориентант первого рода увеличивает электронную плотность в бензольном кольце, особенно в *орто*- и *пара*-положениях, поэтому анилин активнее бензола в реакциях электрофильного замещения. Так, анилин при обычных условиях и без катализатора реагирует с бромной водой, образуя белый осадок 2,4,6-триброманилина. Это **качественная реакция на анилин:**



2,4,6-триброманилин (белый осадок)

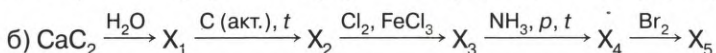
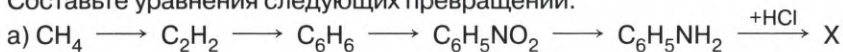
Аминогруппа понижает устойчивость бензольного кольца и к действию окислителей. Даже на воздухе анилин быстро буреет вследствие окисления.

ПРИМЕНЕНИЕ

Основная масса анилина используется для синтеза красителей: анилинового чёрного, метилового зелёного, анилинового красного и многих других. Кроме того, на его основе получают полимеры, взрывчатые вещества, сульфаниламидные лекарственные препараты (этазол, сульфадимезин, норсульфазол, сульфадиметоксин и др.).

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните анилин и фенол. Укажите распределение электронной плотности в молекулах этих веществ. Что у них общего и в чём различие? Напишите необходимые для сравнения формулы и уравнения реакций.
2. Расположите в ряд по усилению основных свойств следующие вещества: диэтиламин, анилин, аммиак, этиламин, триэтиламин. Укажите распределение электронной плотности в молекулах этих веществ.
3. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите все вещества.

Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

4. Как можно различить фенол, анилин, диметиламин, формальдегид, этиленгликоль, уксусную и муравьиную кислоты? Напишите уравнения соответствующих реакций и назовите образующиеся вещества.
5. Через 50 г смеси фенола и анилина с бензолом пропустили газообразный хлороводород, при этом выпало 12,95 г осадка. С такой же смесью полностью прореагировал раствор, содержащий 8,4 г гидроксида калия. Вычислите массовые доли (%) веществ в исходной смеси.

- ★
6. **Проект.** Для стенда «Выдающиеся химики мира» подготовьте одну из следующих заметок: «Н.Н. Зинин и В.Ф. Петрушевский: разработка русского динамита», «Казанская химическая школа», «Роль Н.Н. Зинина в развитии химической промышленности в России».

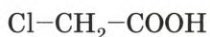
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

III

Вы познакомились с различными производными углеводов, которые содержат одну или несколько *одинаковых* функциональных групп. Но в состав молекул органических веществ могут входить и несколько *разных* функциональных групп.

Органические соединения, содержащие две различные функциональные группы, называют **бифункциональными** или **соединениями со смешанными функциями**.

С некоторыми бифункциональными соединениями вы уже знакомы. Примером может служить хлоруксусная кислота, в молекуле которой наряду с карбоксильной группой $-\text{COOH}$ имеется атом хлора:



Химические свойства такого соединения обусловлены функциональными группами, входящими в состав его молекул. В то же время появляются и новые свойства, возникающие как результат взаимного влияния и расположения этих групп.

Среди соединений со смешанными функциями большое значение имеют производные органических кислот. Особое место занимают аминокислоты, являющиеся структурными компонентами белков.

Глава 8

Аминокислоты и белки

§ 44

АМИНОКИСЛОТЫ

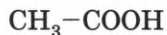
СОСТАВ, СТРОЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Аминокислоты — это производные углеводов, содержащие две функциональные группы: аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$.

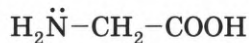


Рис. 63. Модель молекулы аминокислоты

Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в радикалах которых атом водорода замещён на аминогруппу (рис. 63). Сравните:



уксусная кислота



аминоуксусная кислота

Число функциональных групп, которые могут входить в состав аминокислот, различно.

Простейшими являются одноосновные моноаминокислоты, состав которых выражают общей формулой:



или



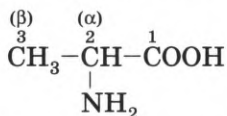
или



Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и малорастворимые в органических растворителях. Многие кислоты имеют сладкий вкус.

НОМЕНКЛАТУРА

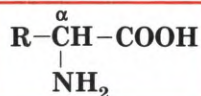
Названия аминокислот образуют от названий соответствующих карбоновых кислот с добавлением приставки **амино-** и указанием места расположения аминогруппы. По *систематической номенклатуре* углеродную цепь нумеруют, начиная с атома углерода карбоксильной группы. По *рациональной номенклатуре* атом углерода, связанный с карбоксильной группой, обозначают буквой α , следующие — буквами β , γ , δ , ϵ . Многие аминокислоты имеют тривиальные названия. Например:



2-аминопропановая кислота
(α -аминопропионовая кислота, аланин)

На практике чаще используют *тривиальную номенклатуру* аминокислот.


Наибольшее значение имеют α -аминокислоты, так как они участвуют в построении белковых молекул. Состав α -аминокислот можно выразить общей формулой:



В табл. 19 приведены некоторые из 20 α-аминокислот, входящих в состав белков.

Таблица 19

Формулы и названия некоторых α-аминокислот

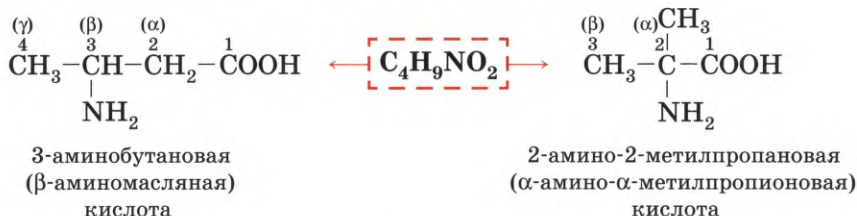
Формула аминокислоты	Название по номенклатуре		
	систематической	рациональной	тривиальной
Моноаминомонокарбоновые кислоты			
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Аминоэтановая кислота	Аминокусная кислота	Глицин (гликокол)
$\text{CH}_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Аминопропановая кислота	α-Аминопропионовая кислота	Аланин
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-3-метилбутановая кислота	α-Аминоизовалериановая кислота	Валин
$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-4-метилпентановая кислота	α-Аминоизокапроновая кислота	Лейцин
 $\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-3-фенилпропановая кислота	α-Аmino-β-фенилпропионовая кислота	Фенилаланин
Моноаминодикарбоновые кислоты			
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	Аминобутандиовая кислота	Аминоянтарная кислота	Аспарагиновая кислота
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Аминопентандиовая кислота	α-Аминоглутаровая кислота	Глутаминовая кислота
Диаминомонокарбоновая кислота			
$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$ NH_2	2,6-Диаминогексановая кислота	α,ε-Диаминокапроновая кислота	Лизин
Оксиаминокислота			
$\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Амино-3-гидроксипропановая кислота	α-Аmino-β-гидроксипропионовая кислота	Серин
Меркаптоаминокислота			
$\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\underset{\text{NH}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$	2-Аmino-3-меркаптопропановая кислота	α-Аmino-β-меркаптопропионовая кислота	Цистеин

Некоторые предельные α-аминокислоты, входящие в состав белков, являются гомологами, например валин и лейцин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты (см. табл. 19).

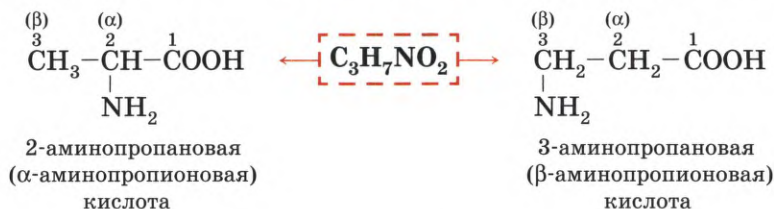
ИЗОМЕРИЯ

Для аминокислот характерны все виды *структурной изомерии*.

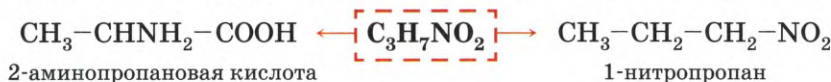
♦ **Изомерия углеродного скелета** (начиная с $C_3H_6NH_2COOH$):



♦ **Изомерия положения аминогруппы** (начиная с $C_2H_4NH_2COOH$):



♦ **Межклассовая изомерия** (аминокислоты изомерны *нитросоединениям*):



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

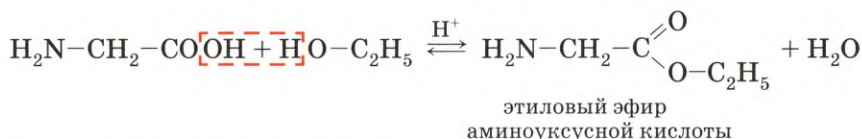
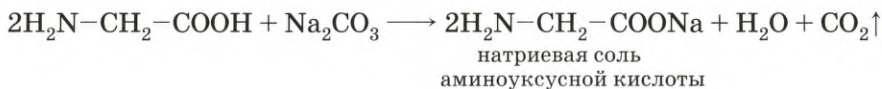
Молекулы аминокислот содержат в своём составе две функциональные группы противоположного характера. Аминогруппа обуславливает основные свойства аминокислот, а карбоксильная группа — кислотные. Следовательно, как и некоторые неорганические вещества (гидроксиды алюминия, цинка), аминокислоты являются органическими амфотерными соединениями:



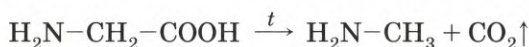
Реакции с участием карбоксильной группы

Проявляя свойства *кислот*, аминокислоты взаимодействуют с активными металлами, оксидами и гидроксидами металлов, солями слабых

или летучих кислот, а также со спиртами (реакция этерификации). Например:

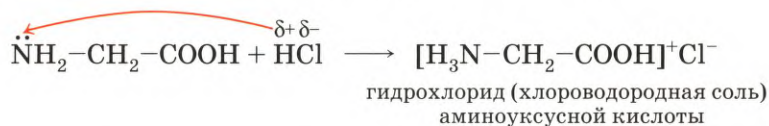


При нагревании глицин может отщеплять углекислый газ:

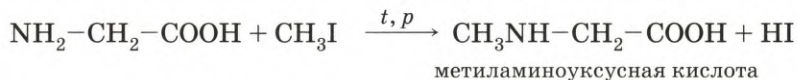


Реакции с участием аминогруппы

Как основания аминокислоты реагируют с кислотами:



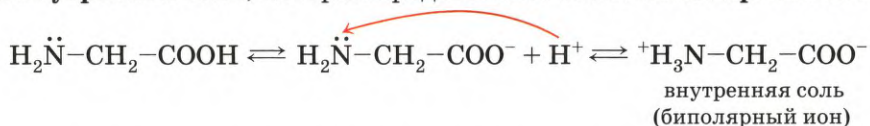
Подобно аминам, аминокислоты вступают в реакцию *алкилирования*:



Особые свойства аминокислот

Наличие в молекуле аминокислоты двух функциональных групп приводит к появлению новых свойств.

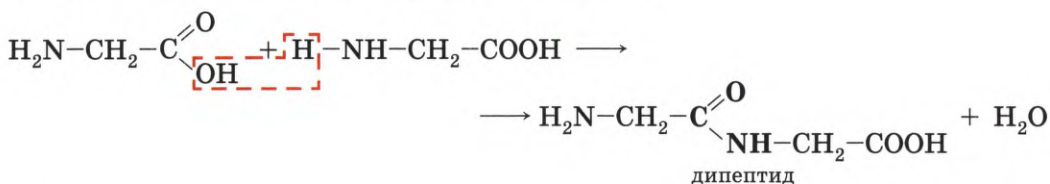
Внутримолекулярная нейтрализация. При растворении в воде карбоксильная группа аминокислоты отщепляет ион водорода, который присоединяется к аминогруппе (кислота + основание). Это приводит к образованию **внутренней соли**, которая представляет собой **биполярный ион**:



Отсюда следует, что водные растворы аминокислот могут иметь нейтральную, щелочную или кислотную среду в зависимости от того, сколько

они содержат аминогрупп и карбоксильных групп. Растворы моноамино-монокарбоновых кислот нейтральны (одна группа $-\text{COOH}$ и одна группа $-\text{NH}_2$). Глутаминовая кислота (см. табл. 19) образует кислотный раствор, так как её молекулы содержат две группы $-\text{COOH}$ и одну группу $-\text{NH}_2$, а лизин — щелочной (одна группа $-\text{COOH}$ и две группы $-\text{NH}_2$).

Взаимодействие аминокислот друг с другом. Молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом (происходит взаимодействие карбоксильной группы одной молекулы и аминогруппы другой молекулы), отщепляя молекулу воды и образуя **пептид** (*реакция конденсации*). При взаимодействии двух молекул образуется **дипептид**:



Образовавшийся дипептид имеет в своём составе аминогруппу и карбоксильную группу, поэтому он может взаимодействовать с третьей молекулой, образуя **трипептид**, и т.д. В итоге образуется **полипептид**. Группу атомов

$-\overset{\text{O}}{\underset{\text{NH}-}{\text{C}}}$ называют **пептидной** или **амидной группой**, а связь между атома-

ми углерода и азота в ней — **пептидной (амидной) связью**.

Пептиды — это органические соединения, состоящие из остатков α -аминокислот, соединённых между собой пептидными (амидными) связями $-\text{CO}-\text{NH}-$, и имеющие невысокие значения относительных молекулярных масс (до 10 000).

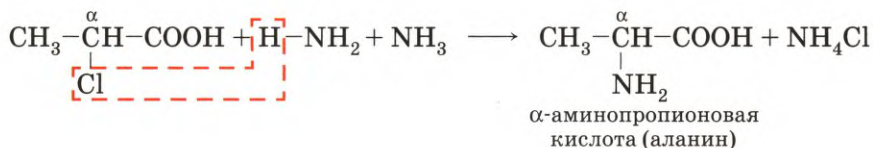
Например, природный пептид окситоцин (стимулирует выделение молока молочными железами) имеет относительную молекулярную массу 1007.

Пептиды образуются в результате частичного гидролиза белков. В кислотной или щелочной среде, а также под действием ферментов они подвергаются дальнейшему гидролизу с образованием пептидов с меньшей относительной молекулярной массой или α -аминокислот.

Пептиды присутствуют во всех растительных и животных организмах и, как и белки, играют важную роль в процессах жизнедеятельности. Пептидами являются многие гормоны, некоторые антибиотики и токсины, ферменты. Многие пептиды применяют в медицине и сельском хозяйстве.

ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

- ♦ Природные α-аминокислоты получают гидролизом белков (с. 275).
- ♦ Один из синтетических способов — замещение атома галогена в галогенопроизводных карбоновых кислот на аминогруппу. Выделяющийся при замещении галогеноводород связывается избытком аммиака:



ЗНАЧЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

Биологическое значение α-аминокислот определяется тем, что их остатки являются структурными единицами («кирпичиками»), из которых построены все растительные и животные белки. Поступая вместе с пищей в организм, белки расщепляются на α-аминокислоты, которые организм использует для синтеза собственных белков.

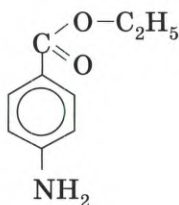
В связи с этим аминокислоты делят на заменимые и незаменимые. Заменимые аминокислоты синтезируются в организме. К ним относятся глицин, аланин, глутаминовая кислота, серин, аспарагиновая кислота и др. Незаменимые аминокислоты не синтезируются в организме и поступают только с пищей. Это лизин, валин, фенилаланин, триптофан, лейцин и др. Их недостаток в пище приводит к нарушению многих функций организма и, несмотря на удовлетворительную калорийность питания, может быть причиной прекращения роста организма, истощения.

Например, белок кукурузы зеин не содержит лизина. Животные, которые не получали с пищей один только этот белок, несмотря на обильное кормление, теряли в весе. Отсутствие в пище триптофана может быть причиной тяжёлого заболевания глаз — катаракты.

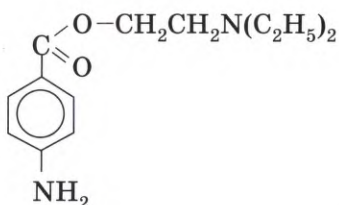
Недостающие аминокислоты нужно добавлять в пищу человеку и в корм животным. Организм может усваивать их в свободном виде. Даже малые их дозы позволяют ускорить рост животных и снизить расход кормов.

ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ

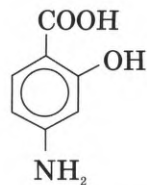
Некоторые аминокислоты применяют в качестве лечебных средств, например глутаминовую кислоту — при нервных заболеваниях, гистидин — при язве желудка. Лекарственные препараты имеются и среди производных *p*-аминобензойной кислоты:



анестезин



новокаин

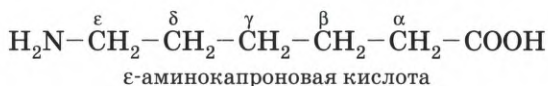


p-аминосалициловая
кислота

Анестезин и новокаин обладают обезболивающим действием, *p*-аминосалициловую кислоту применяют как противотуберкулёзный препарат.

Аминокислоты находят применение и в пищевой промышленности.

Аминокислоты неразветвлённого строения с функциональными группами на концах молекул используют в производстве синтетических волокон. Так, поликонденсацией ϵ -аминокапроновой кислоты получают *капрон*:



Напишите уравнение реакции поликонденсации этой кислоты.

В таких полимерах в отличие от белков (полипептидов) цепь образована не α -аминокислотами.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** Одинаковые функциональные группы содержат молекулы
- | | |
|------------------------------|----------------------------------|
| а) пропанола и этанола | г) глицина и этанала |
| б) 2-аминобутана и этиламина | д) фенола и пропанола-2 |
| в) этина и глицерина | е) нитробензола и нитроглицерина |
- 2.** Составьте структурные формулы изомерных аминокислот состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$ и назовите их.

- Т 3.** Дан перечень свойств веществ:
- 1) жидкости; 2) бесцветные; 3) хорошо растворимы в воде; 4) проявляют амфотерные свойства; 5) вступают в реакцию этерификации; 6) окрашивают раствор лакмуса в красный цвет; 7) взаимодействуют друг с другом; 8) вступают в реакцию серебряного зеркала.

Свойства, не характерные для моноаминомонокарбоновых кислот

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| а) 2, 6, 7 | б) 1, 6, 8 | в) 3, 7, 8 | г) 1, 4, 5 |
|------------|------------|------------|------------|

4. Как доказать амфотерность α -аминопропионовой кислоты? Напишите не менее трёх уравнений реакций.

Т 5. Аминокислоту глицин синтезируют по схеме

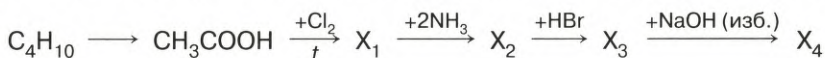


где вещества X и Y соответственно

- а) HCl и NH_3 в) Cl_2 и N_2
б) H_2 и Cl_2 г) Cl_2 и NH_3

Напишите уравнения этих реакций.

6. Составьте уравнения следующих превращений и назовите вещества X_1 – X_4 :



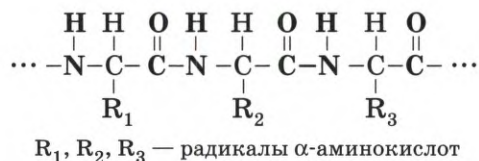
Какие из реакций осуществляются в промышленности? С какой целью?

7. Чем отличаются заменимые и незаменимые аминокислоты? Приведите примеры.
8. Как химическим путём отличить раствор амина от раствора аминокислоты? Составьте уравнения реакций.
9. Для полной нейтрализации смеси уксусной и аминоксусной кислот требуется 150 мл 2 М раствора гидроксида натрия. Исходная смесь может прореагировать с 73 г 10%-ной соляной кислоты. Определите массовые доли (%) веществ в исходной смеси.
10. Определите формулу одноосновной моноаминокарбоновой кислоты, входящей в состав белков, для полной нейтрализации 15 г которой потребовался раствор, содержащий 16,2 г бромоводорода.
11. Напишите структурные формулы дипептидов, образующихся при нагревании смеси глицина и аланина. Укажите, сколько дипептидов может образоваться.

§ 45

БЕЛКИ

Белки — это природные высокомолекулярные соединения, построенные из остатков α -аминокислот, соединённых между собой пептидными (амидными) связями, и имеющие высокие значения относительных молекулярных масс (более 10 тыс.):



Белки имеют очень высокую относительную молекулярную массу: от нескольких десятков тысяч (альбумин сыворотки крови человека — 61 500) до сотен тысяч (γ -глобулин сыворотки крови — 153 000) и даже нескольких миллионов (гемоцианин улитки — 6 660 000, белок вируса желтухи шелковичного червя — 916 000 000). Белки сложнее по строению, чем простейшие полипептиды. Это обуславливает и различие их свойств. Так, белки подвергаются денатурации (см. ниже), а полипептиды — нет.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ

Все природные белки содержат *пять* химических элементов: *углерод, водород, кислород, азот и серу*. Из других элементов встречается *фосфор*, реже — *железо*. По химическому составу белки делят на две группы:

♦ **протеины (простые)** — белки, при гидролизе которых образуются только α -аминокислоты;

♦ **протеиды (сложные)** — белки, при гидролизе которых помимо аминокислот образуются и другие компоненты (остатки полисахаридов, ортофосфорной кислоты, катионы металлов и др.).

Каждый белок имеет своё индивидуальное и постоянное строение. Различают первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры белковой молекулы.

Первичная структура — определённая последовательность чередования аминокислотных остатков в линейной полипептидной цепи (рис. 64).

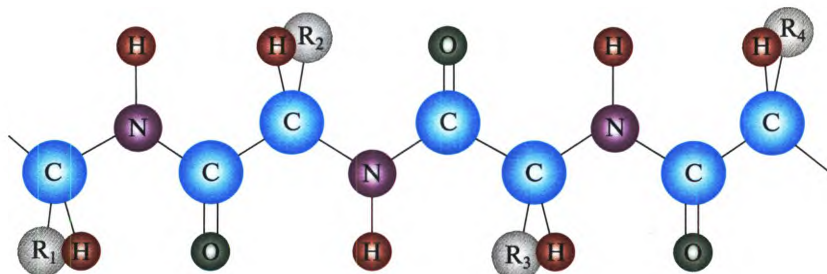


Рис. 64. Первичная структура белка

Последовательность чередования различных аминокислотных звеньев может быть любой, поэтому возможности образования разных первичных структур практически не ограничены. Например, для белка, содержащего только 10 остатков разных аминокислот, возможно существование 3 628 800 изомеров. И это очень короткие молекулы! А один из простейших белков — гормон инсулин — содержит 51 аминокислотный остаток и образован двадцатью разными аминокислотами. Представьте, сколько миллиардов изомеров он может образовать! Поэтому для каждого организма характерны свои, индивидуальные белки.

Нарушение последовательности чередования остатков аминокислот в цепи резко изменяет свойства белка. Например, если в молекуле гемоглобина, состоящей из 574 остатков аминокислот, изменится взаимное расположение хотя бы только глутаминовой кислоты и валина, то человек окажется тяжелобольным.

Вторичная структура — форма полипептидной цепи в пространстве. Один из её вариантов — α -спираль, которую можно представить в виде ленты, обвивающей поверхность цилиндра (рис. 65). Устойчивость α -спирали обеспечивают *водородные связи* между атомами водорода NH-групп и кислорода CO-групп основной цепи.

Третичная структура — это конфигурация, которую принимает в пространстве закрученная в спираль полипептидная цепь. Спиралеобразная цепь способна сворачиваться в клубок (рис. 66). Образование третичной структуры белков обусловлено взаимодействием функциональных групп. Например, между карбоксильной и гидроксильной группами образуется *сложноэфирный мостик*, между атомами серы — *дисульфидный мостик*. В формировании третичной структуры большую роль играют и *водородные связи*. Вследствие этого происходит стабилизация третичной структуры белка.

Четвертичная структура — это соединённые друг с другом макромолекулы белков. Они образуют комплекс (рис. 67). Например, гемоглобин представляет собой комплекс из четырёх

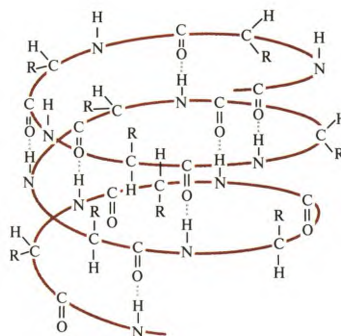


Рис. 65. Вторичная (спиралевидная) структура белка

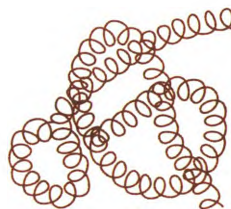


Рис. 66. Третичная структура белка

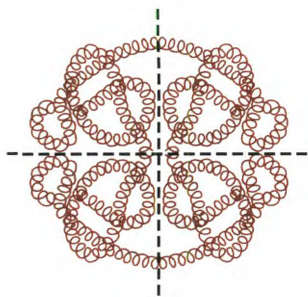


Рис. 67. Четвертичная структура белка

макромолекул. Только при такой структуре гемоглобин способен присоединять и транспортировать кислород. Четвертичную структуру имеют не все белки.

Третичная (и, если существует, четвертичная) структура белка определяет его специфические свойства, физиологическую активность. Нарушение этой структуры приводит к утрате белком особых свойств — например, пропадает каталитическая активность ферментов.

Третичная структура белка может подвергаться обратимым нарушениям, например при химической завивке волос. Белки, из которых состоят волосы, содержат цистин, поэтому между полипептидными цепями имеются дисульфидные мостики. При химической завивке волосы обрабатывают мягким восстановителем, который разрушает связи $-S-S-$. Волосы укладывают локонами, а затем обрабатывают окислителем. Дисульфидные мостики возникают вновь, закрепляя новую форму волос.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

По агрегатному состоянию различают твёрдые, жидкие или полужидкие (студнеобразные) белки. По растворимости в воде белки подразделяют на глобулярные и фибриллярные.

Глобулярные белки, например белок куриного яйца (альбумин), растворимы в воде либо образуют в ней коллоидные растворы. Они имеют сложную трёхмерную структуру.

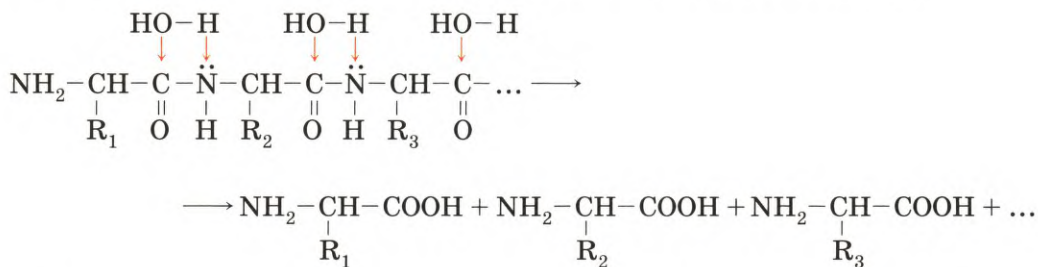
Фибриллярные белки нерастворимы в воде. Они имеют линейное строение, т.е. их молекулы образуют длинные волокна. К ним относятся, например, кератин, из которого состоят волосы, ногти, перья, роговые ткани.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Белки содержат всевозможные функциональные группы, поэтому их нельзя отнести к определённому классу соединений. Это полифункциональные вещества. Белки — это высшая форма существования органических веществ.

Молекулы белков содержат аминогруппы и карбоксильные группы, следовательно, они подобно аминокислотам обладают *амфотерными свойствами* и образуют соли как с кислотами, так и с основаниями.

Гидролиз. При нагревании белков с растворами кислот или щелочей происходит гидролиз по пептидным связям (разрушение *первичной* структуры). Конечным продуктом гидролиза являются α -аминокислоты:



В организме человека и животных гидролиз белков протекает в более мягких условиях — под влиянием ферментов (пепсин, трипсин и др.). Ферментативный гидролиз протекает *селективно*, т.е. ферменты расщепляют строго определённые участки цепи. Поэтому изучением продуктов гидролиза белков устанавливают их качественный и количественный состав, а также последовательность соединения остатков аминокислот в макромолекуле.

Денатурация. Денатурация — разрушение вторичной и третичной структур белка с сохранением первичной структуры (рис. 68). Она происходит под действием физических или химических факторов (нагревание до 60–100 °С, радиация, действие солей тяжёлых металлов, кислот, щелочей и т.д.). Денатурация протекает, например, при варке мяса и яиц.

При сильном нагревании белки *разлагаются* с выделением летучих продуктов, обладающих *запахом жжёных перьев*. На этом свойстве основано обнаружение белков, установление белкового происхождения волокон (шерсть, натуральный шёлк).

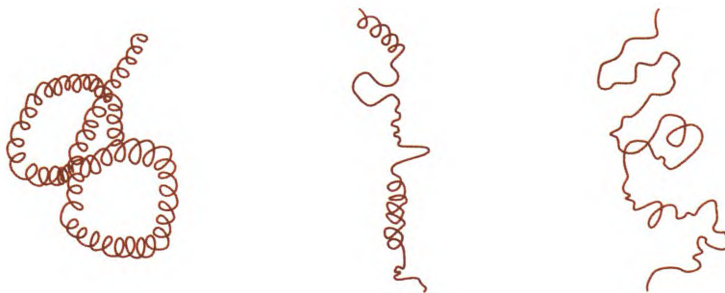


Рис. 68. Схема процесса денатурации белка

Качественные реакции. Качественные (цветные) реакции на белки делят на две группы: универсальные и специфические.

К первой группе относится **биуретовая реакция** — это качественная реакция на пептидную группу $-\text{NH}-\text{CO}-$. В щелочной среде раствор белка в присутствии солей меди(II) приобретает сине-фиолетовую окраску:

раствор белка + NaOH + $\text{CuSO}_4 \longrightarrow$ сине-фиолетовое окрашивание.

Специфические реакции позволяют доказать наличие определённых фрагментов в белковых молекулах. Так, **ксантопротеиновая реакция** — это реакция на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот, например фенилаланина. Такой белок при действии концентрированной азотной кислоты даёт жёлтое окрашивание (продукт нитрования бензольных колец). Эту реакцию можно наблюдать на коже рук при неосторожном обращении с азотной кислотой:

раствор белка + HNO_3 (конц.) \longrightarrow жёлтое окрашивание.

Содержание **серы** в белках также можно доказать с помощью специфической реакции. При нагревании раствора белка со щёлочью происходит гидролиз с последующим образованием сульфид-ионов S^{2-} , которые с катионом свинца дают чёрный осадок PbS :

раствор белка + NaOH + $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \longrightarrow$ чёрный осадок.

СИНТЕЗ БЕЛКОВ

Растения способны синтезировать аминокислоты и белки из неорганических соединений, человек и животные получают белки с пищей.

Большое практическое значение имеет химический синтез белков. Это очень сложная задача, включающая в себя несколько стадий. Сначала необходимо установить аминокислотный состав белка, затем определить его химическое строение, т.е. расшифровать первичную структуру. Первый, сравнительно несложный белок, первичную структуру которого удалось расшифровать в 1954 г., — это *инсулин*. На выполнение этой работы английскому учёному Ф. Сенджеру потребовалось почти 10 лет. Он установил, что молекула инсулина состоит из двух полипептидных цепей (21 и 30 аминокислотных остатков), соединённых мостиками из атомов серы.

Вслед за инсулином было определено строение фермента рибонуклеазы, состоящей из 124 аминокислотных остатков. Число белков, химическое строение которых полностью расшифровано, растёт с каждым годом. Сегодня известны первичные структуры десятков тысяч белков.

Определение химического строения белков позволило решить и вопрос об их синтезе. Спустя 10 лет после установления структуры инсулина обе его полипептидные цепи были синтезированы. Затем был осуществлён синтез рибонуклеазы. Для её получения было проведено более десяти тысяч отдельных операций.

В настоящее время белки преимущественно получают *биосинтезом*. Так, некоторые микроорганизмы производят белки, характерные для человеческого организма, например инсулин. Другие способны в соответствующих условиях усваивать углеводороды, начиная с метана, и превращать их в белок. По аминокислотному составу такие белки не уступают белкам животного происхождения. Они идут на корм для скота.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ

Белок — носитель жизни. В осуществлении важных для организмов процессов участвуют и другие вещества, но ни одно из них не может сравниться с белками по разнообразию своих функций. Главная из них — *каталитическая функция* белков. Практически все реакции в организме с участием других веществ (жиры, углеводы и т.д.) протекают под действием ферментов, которые по своей природе являются белками. Ферменты обладают исключительной специфичностью — для каждой реакции существует свой единственный фермент.

Следовательно, белки невозможно заменить углеводами или жирами, как последние заменяют друг друга.

Белки служат также:

- ♦ *строительным материалом* клеток (из них построены опорные, мышечные, покровные ткани);
- ♦ *транспортным средством* (например, белок крови гемоглобин доставляет к тканям кислород, а из тканей выносит углекислый газ);
- ♦ *защитой от инфекций* (некоторые специфические белки — *антитела* — способны обезвреживать вирусы, бактерии, чужие клетки);
- ♦ *источником энергии* (при окислении 1 г белка выделяется 17,6 кДж энергии, в этом белки значительно уступают углеводам и жирам).

Белки *регулируют* обменные процессы (например, инсулин регулирует обмен глюкозы), выполняют *двигательную функцию*, к которой способны клетки и организмы (например, миозин — белок мышц), а белки-рецепторы воспринимают и *передают сигналы*, поступающие от соседних клеток или из окружающей среды (например, действие света на сетчатку глаза воспринимает фоторецептор родопсин).



1. Биуретовая реакция. Налейте в пробирку 2–3 см³ раствора белка куриного яйца и столько же 10%-ного раствора гидроксида натрия, хорошо взболтайте, а затем добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II). Отметьте, в какой цвет окрашивается белок.

2. Ксантопротеиновая реакция. В пробирку налейте 2–3 см³ раствора белка и прибавьте *осторожно* несколько капель азотной кислоты, затем смесь нагрейте. Отметьте цвет образовавшегося осадка. Укажите, содержание каких остатков аминокислот можно обнаружить в белках этой реакцией.

3. Реакция с ацетатом свинца(II). В пробирку налейте 2–3 см³ раствора белка и по каплям при встряхивании добавьте насыщенный раствор ацетата свинца(II). Отметьте цвет образовавшегося осадка и укажите, какие группы можно обнаружить в белках этой реакцией.

1. Какую роль играют водородные связи в строении белковой молекулы? Приведите примеры зависимости свойств веществ от наличия водородных связей между их молекулами.
2. Почему белковая пища (мясо, яйца) лучше усваивается человеком после термической обработки?
3. Составьте уравнения следующих превращений:

Укажите условия протекания реакций.

A. При гидролизе в кислотной среде разрушается первичная структура белка.

Б. В щелочной среде гидролизуются с образованием аминокислот.

- а) Верно только А
б) Верно только Б
в) Оба суждения верны
г) Оба суждения неверны

Т 6. Для всех белков характерны

- а) растворимость и свёртывание
б) амфотерность и денатурация
в) гидролиз и растворимость в солях

- г) летучесть и горение
 - д) биуретовая реакция и наличие третичной структуры
 - е) ксантопротеиновая реакция и наличие четвертичной структуры
7. Почему белковую пищу нельзя заменять на продолжительное время пищей, содержащей только жиры и углеводы?
 8. Почему кожа желтеет при попадании на неё концентрированной азотной кислоты?
 - *

 9. Используя дополнительные источники информации, подготовьте сообщение на одну из следующих тем: «История синтеза пептидов и белков», «Роль водородных связей в природе».
 10. **Проект.** Предложите способ доказательства наличия белков в продуктах питания, шерстяных и шелковых тканях. Объединившись с одноклассниками, разработайте проект «Методика качественного определения белков в составе продуктов питания».

Углеводы

Следующий класс бифункциональных органических соединений, с которым вы познакомитесь, — **углеводы**. Они широко распространены в живой природе, особенно в растительном мире, и составляют основную массу органических веществ нашей планеты. К углеводам относятся различные сахаристые вещества (глюкоза, фруктоза, сахароза), крахмал, клетчатка. Название «углеводы» историческое, оно сохранилось ещё с тех времён, когда строение этих соединений было неизвестно, но был установлен их состав, отвечающий общей формуле $C_n(H_2O)_m$, где $n, m > 3$. В этой формуле углеводы предстают как соединения углерода с водой — «угле-воды». Состав большинства углеводов отвечает этой формуле.

В зависимости от строения углеводы подразделяют на **моносахариды**, **дисахариды (олигосахариды)** и **полисахариды**.

§ 46

МОНОСАХАРИДЫ

Моносахариды — это углеводы, которые не гидролизуются с образованием более простых углеводов.

В молекулах моносахаридов может содержаться от четырёх до десяти атомов углерода. По числу атомов углерода в молекуле моносахариды делят на отдельные группы. Их названия образуют от соответствующих греческих числительных с добавлением окончания **-озы**: **тетрозы**, **пентозы**, **гексозы** и т.д. Наибольшее значение имеют гексозы $C_6H_{12}O_6$ и пентозы $C_5H_{10}O_5$.

Среди моносахаридов наиболее важны *глюкоза* и *фруктоза*.

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ МОЛЕКУЛЫ ГЛЮКОЗЫ

Глюкоза (от греч. *glykys* — сладкий) — это бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, сладкое на вкус. Она содержится в соке винограда, поэтому её называют виноградным сахаром, а также в спелых фруктах и ягодах, в мёде.

Состав глюкозы установил Й. Берцелиус: $C_6H_{12}O_6$. Её строение было доказано экспериментально.

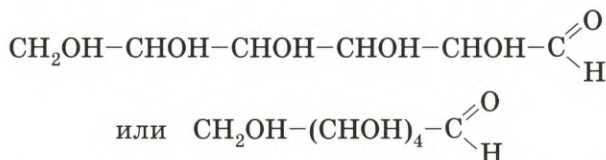
♦ При восстановлении глюкозы образуется гексан. Это свидетельствует о том, что в основе скелета молекулы находится *неразветвлённая* углеродная цепь.

♦ Водный раствор глюкозы нейтральный (не изменяет окраску индикаторов), она не образует солей. Следовательно, молекула глюкозы *не содержит карбоксильную группу*.

♦ Глюкоза даёт реакцию серебряного зеркала, что говорит о наличии *альдегидной группы* в её молекуле.

♦ Получен сложный эфир глюкозы, в молекуле которого содержатся пять остатков уксусной кислоты, что доказывает присутствие в её молекуле *пяти гидроксильных групп*.

На основании этих данных химическое строение глюкозы выражают формулой:



Таким образом, глюкоза — это **альдегидоспирт (альдоза)**.

Дальнейшие исследования показали, что молекулы глюкозы могут существовать не только в линейной, но и в циклической форме. Линейные молекулы глюкозы, как и других органических веществ, вследствие вращения групп атомов вокруг простых связей С—С изгибаются в пространстве (см. рис. 13 на с. 40) таким образом, что гидроксильная группа при пятом атоме углерода сблизится с атомом кислорода альдегидной группы, находящейся на противоположном конце молекулы:



Функциональные группы — спиртовая (—ОН) и карбонильная (>С=О) — взаимодействуют между собой: атом водорода ОН-группы присоединяется

к кислороду карбонила, а между первым атомом углерода и атомом кислорода образуется связь. Возникает новая форма молекулы — шестичленный кислородсодержащий цикл, в котором альдегидная группа отсутствует. Образовавшуюся гидроксильную группу, связанную с атомом C_1 , называют **гликозидным гидроксилом**. Он может по-разному располагаться в пространстве. Это приводит к существованию двух циклических форм глюкозы. В формулах гликозидный гидроксил обозначен пунктирной рамкой:



В α -форме глюкозы гликозидный гидроксил и группа CH_2OH при пятом атоме углерода находятся по разные стороны от плоскости кольца, в β -форме глюкозы эти группы находятся по одну сторону от плоскости кольца.

В кристаллической глюкозе молекулы находятся в α -форме. В водных растворах они существуют в трёх формах, при этом содержание альдегидной формы незначительно. Из двух циклических форм в растворе преобладает β -форма (~65%). Альдегидная и циклические формы находятся в равновесии друг с другом. Превращение α -формы в β -форму и обратно осуществляется через альдегидную форму.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛЮКОЗЫ

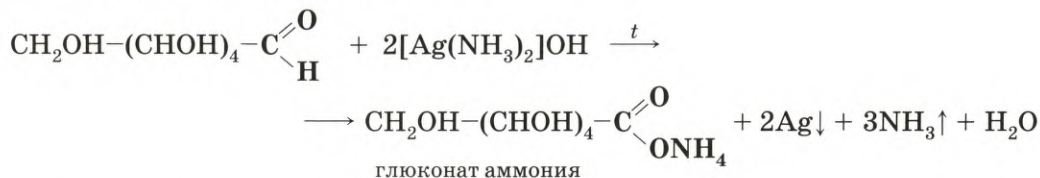
Глюкоза — бифункциональное соединение, для которого характерны свойства альдегидов и многоатомных спиртов, а также ряд специфических свойств.

Реакции с участием альдегидной группы

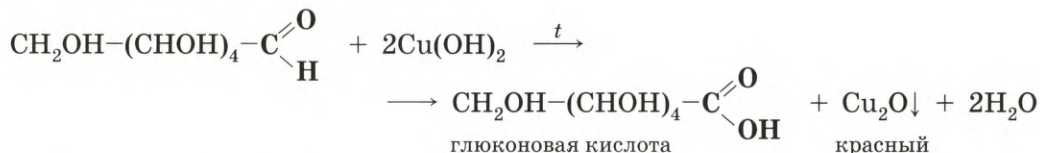
В эти реакции вступает альдегидная форма глюкозы.

Реакции окисления (качественные реакции). Глюкоза как альдегид обладает восстановительными свойствами и реагирует с аммиачным

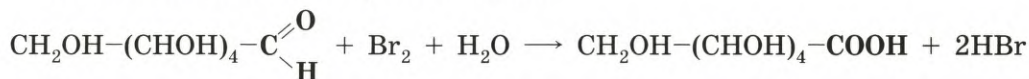
раствором оксида серебра (*реакция серебряного зеркала*), окисляясь при этом в соль глюконовой кислоты:



Аналогично протекает окисление глюкозы свежеприготовленным *гидроксидом меди(II)* при нагревании:

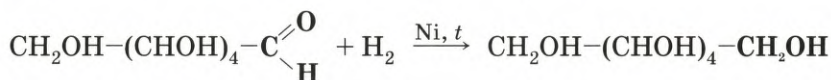


Глюкоза окисляется и *бромной водой*:



Лекарственный препарат глюконат кальция — соль глюконовой кислоты.

Реакция восстановления. Под действием водорода в присутствии катализатора альдегидная группа глюкозы восстанавливается в спиртовую группу, образуется шестиатомный спирт — *сорбит*:



Сорбит — исходное вещество для промышленного синтеза витамина С, он служит заменителем сахара для больных сахарным диабетом.



В растворах все формы глюкозы находятся в динамическом равновесии друг с другом, поэтому в зависимости от условий реакции и природы реагентов в реакцию может вступать либо линейная, либо циклическая форма. При этом число молекул, находящихся в данной форме, уменьшается, и равновесие смещается в сторону их образования. В итоге вся глюкоза перейдёт в производное той формы, которая взаимодействует с данным реактивом. Например, в реакции серебряного зеркала участвует альдегидная форма. И хотя её в растворе содержится очень мало, окисляется вся глюкоза, так как по мере протекания реакции циклические формы переходят в альдегидную.

Реакции с участием гидроксильных групп

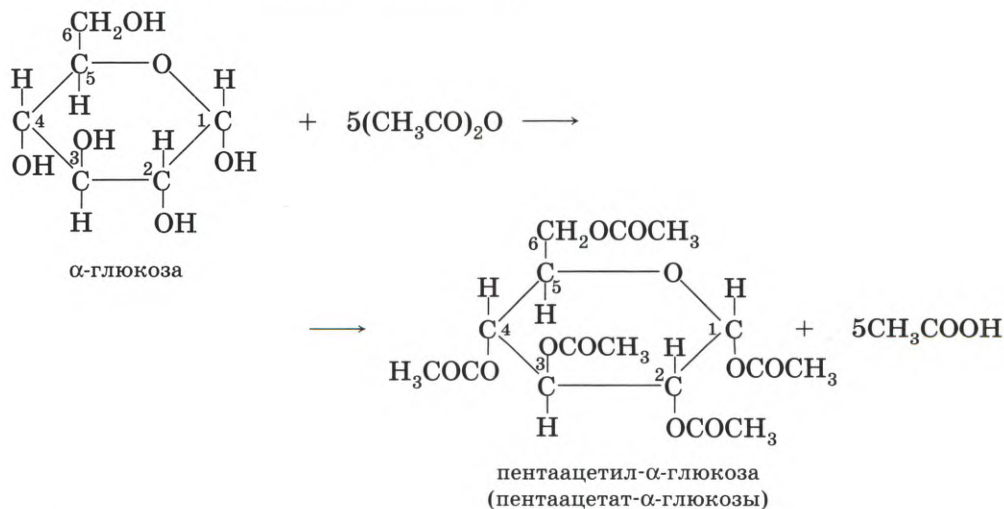
Свойства многоатомного спирта характерны для циклической формы глюкозы.

Взаимодействие с гидроксидом меди(II) на холоду. Глюкоза как многоатомный спирт реагирует со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) *без нагревания*, образуя комплексное соединение ярко-синего цвета. Эту реакцию используют для обнаружения сахара в моче. Она является качественной реакцией на глюкозу.



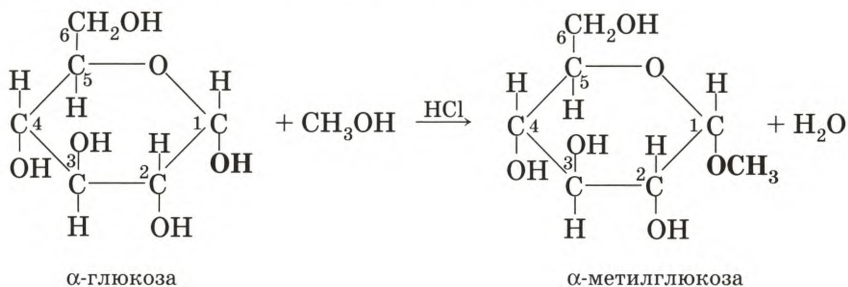
Для доказательства наличия глюкозы в растворе проводят реакции как на альдегидную группу (с аммиачным раствором оксида серебра или с гидроксидом меди(II) при нагревании), так и на гидроксильные группы (с гидроксидом меди(II) на холоду).

Образование сложных эфиров. При взаимодействии глюкозы с уксусным ангидридом или хлорангидридом уксусной кислоты получают сложный эфир — пентаацетилглюкозу:

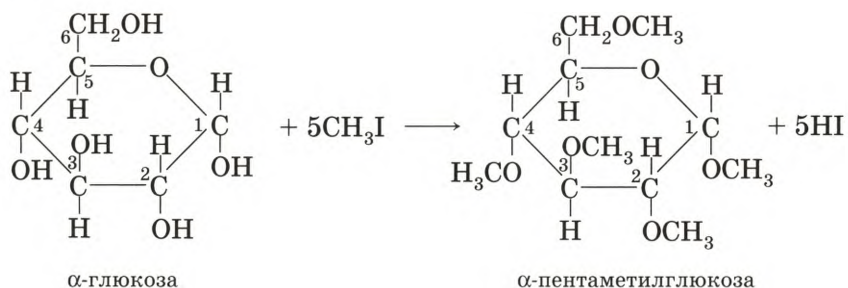


Образование простых эфиров. Эти реакции особенно легко протекают за счёт гликозидного гидроксила. Он отличается от остальных гидроксильных групп своей реакционной способностью. Это объясняется тем, что связанный с ним атом углерода имеет наибольший положительный заряд, поскольку он соединён с двумя атомами кислорода, в то время как остальные — лишь с одним. Так, при действии на глюкозу

метилового спирта в присутствии каталитических количеств хлороводорода в реакцию вступает только гликозидный гидроксил и образуется простой эфир глюкозы и метанола (*глюкозид*):



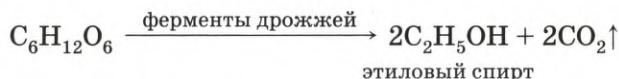
В остальных гидроксильных группах водород можно заменить на CH_3 -группу лишь при действии более энергичных реагентов, например иодметана:



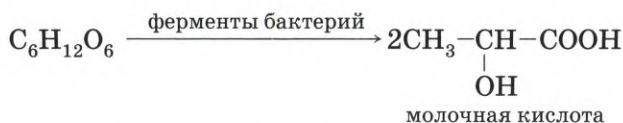
Специфические свойства глюкозы

Под действием биологических катализаторов — ферментов, вырабатываемых микроорганизмами, молекулы глюкозы подвергаются расщеплению. Эту реакцию называют **брожением**. В зависимости от природы фермента различают спиртовое, молочнокислое, маслянокислое брожение и т.д. Название процесса определяется конечным продуктом реакции.

Спиртовое брожение. Происходит в присутствии ферментов дрожжей. Этот процесс используется в виноделии, пивоварении:

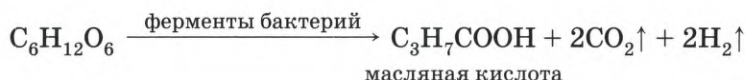


Молочнокислое брожение. Протекает под действием ферментов, которые вырабатывают молочнокислые бактерии:



Эта реакция лежит в основе производства кисломолочных продуктов (простокваша, сметана, творог, сыр). Молочная кислота образуется также при квашении капусты и огурцов, силосовании зелёных кормов для скота. Она выполняет при этом роль консерванта, препятствуя развитию процессов гниения.

Маслянокислое брожение. Протекает в анаэробных условиях:



ГИДРОКСИКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

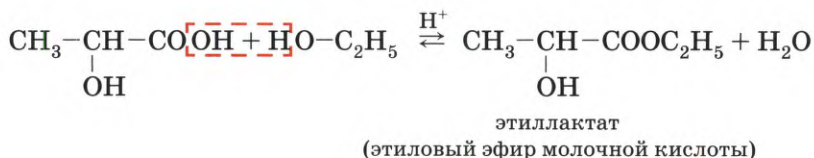
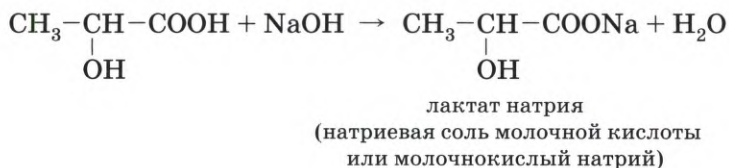
Молочная (α -гидроксипропионовая, α -гидроксипропановая) кислота относится к классу *гидроксикарбоновых кислот*. Это бесцветное, очень гигроскопичное кристаллическое вещество ($t_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$). Вследствие трудности отделения следов воды имеет вид густого сиропа.

Рассмотрим на её примере особенности свойств гидроксикарбоновых кислот.

Молочная кислота, как и аминокислоты, содержит в своём составе две функциональные группы, поэтому в реакциях ведёт себя либо как кислота, либо как спирт.

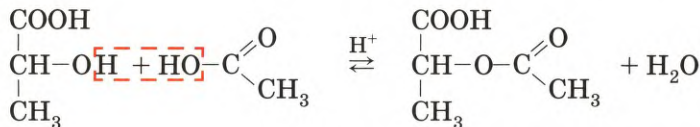
Реакции с участием карбоксильной группы

Проявляя свойства кислот, молочная кислота диссоциирует в водных растворах с образованием ионов H^+ , взаимодействует с гидроксидами металлов, а также со спиртами (реакция этерификации):



Реакции с участием гидроксильной группы

Как спирт молочная кислота реагирует с кислотами, образуя сложные эфиры:



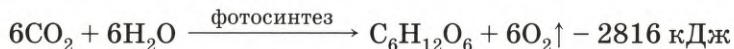
сложный эфир молочной и уксусной кислот

Внутримолекулярное взаимодействие

Как и в случае аминокислот спиртовая и карбоксильная группы могут взаимодействовать между собой внутри одной молекулы, выделяя воду и образуя лактон*.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ

В природе глюкоза образуется преимущественно в процессе фотосинтеза, протекающего под действием энергии солнца в зелёных растениях:



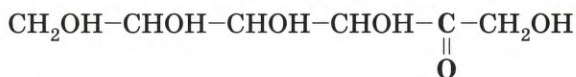
В ходе этой реакции глюкоза аккумулирует энергию Солнца, которая таким образом становится доступной живым организмам. Ежегодно в результате фотосинтеза образуется приблизительно по 13 т органического вещества на каждого жителя Земли, при этом усваивается около 200 млрд т углекислого газа и выделяется в атмосферу около 145 млрд т свободного кислорода.

Глюкозу применяют в медицине как средство усиленного питания и лекарственное вещество, в кондитерском производстве (изготовление карамели, мармелада, пряников и т.д.), она входит в состав напитков.

В промышленности глюкозу получают гидролизом крахмала и целлюлозы (с. 295, 298).

ФРУКТОЗА

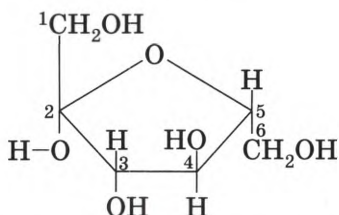
Фруктоза (фруктовый сахар) имеет такую же, как и глюкоза, молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, но отличается строением:



Фруктоза — **кетонспирт (кетоза)**, она является структурным изомером глюкозы.

* Более подробно свойства гидроксикарбоновых кислот рассматривают в высшей школе.

Подобно глюкозе, фруктоза может существовать в линейной и циклических формах (α - или β -), но в отличие от глюкозы её цикл является *пятичленным*:



В водных растворах разные формы фруктозы находятся в равновесии друг с другом.

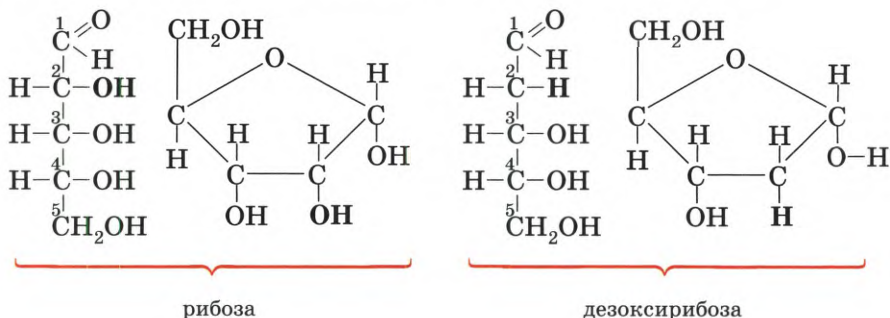
Фруктоза — кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, в три раза слаще глюкозы. В свободном виде содержится в ягодах и фруктах. Пчелиный мёд представляет собой смесь глюкозы и фруктозы.

Фруктоза обладает химическими свойствами многоатомных спиртов и кетонов. Как многоатомный спирт фруктоза даёт ярко-синее окрашивание с гидроксидом меди(II) без нагревания, образует простые и сложные эфиры. А при восстановлении карбонильной группы образуется шестиатомный спирт.

В отличие от глюкозы фруктоза не окисляется аммиачным раствором оксида серебра (не вступает в реакцию серебряного зеркала) и бромной водой.

РИБОЗА И ДЕЗОКСИРИБОЗА

Из *пентоз* важны рибоза и дезоксирибоза, поскольку они входят в состав нуклеиновых кислот (РНК и ДНК), осуществляющих биосинтез белка и передачу наследственной информации. Различие между ними заключается в том, что в молекуле дезоксирибозы у второго атома углерода отсутствует гидроксогруппа. Как и глюкоза, рибоза и дезоксирибоза в растворе существуют в линейной и циклической формах:



Состав дезоксирибозы $C_5H_{10}O_4$ отличается от состава рибозы $C_5H_{10}O_5$ и не соответствует общей формуле углеводов $C_n(H_2O)_m$. Однако она, как и рибоза, содержит два вида функциональных групп — карбонильную и гидроксильные, поэтому по свойствам относится к углеводам.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

Т 1. Дан перечень свойств вещества:

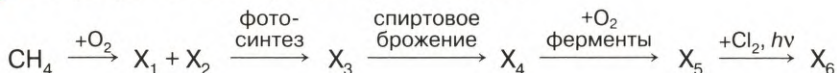
- 1) кристаллическое вещество; 2) имеет жёлтую окраску; 3) нерастворимо в воде;
- 4) сладкое на вкус; 5) реагирует с кислородом; 6) проявляет основные свойства;
- 7) не вступает в реакцию серебряного зеркала; 8) реагирует со свежеприготовленным гидроксидом меди(II) как при нагревании, так и при обычных условиях.

Свойства, *не характерные* для глюкозы

- а) 2, 4, 6 б) 1, 3, 7 в) 2, 6, 7 г) 2, 3, 6

2. Как можно одним реактивом доказать, что в молекуле глюкозы имеются разные функциональные группы? Составьте план опыта и уравнения реакций для линейной формы молекулы.
3. Как можно одним реактивом распознать уксусную кислоту, глицерин, уксусный альдегид, глюкозу? Напишите уравнения реакций.
4. Соединение X_1 — бесцветные кристаллы сладкого вкуса, хорошо растворимые в воде. Под действием фермента дрожжей из X_1 образуются жидкость X_2 и газ. Вещество X_2 реагирует с калием, выделяя газ X_3 . Определите вещества X_1 , X_2 и X_3 и напишите уравнения всех описанных реакций.

Т 5. В результате следующих превращений



образуется конечный продукт X_6

- а) молочная кислота в) этанол
б) хлоруксусная кислота г) уксусная кислота

Составьте уравнения реакций и назовите вещества X_1 – X_6 .

6. Из винограда отжали 100 г сока с массовой долей глюкозы 16%. В процессе сбраживания выделилось 2,24 л (н.у.) углекислого газа. Вычислите массовые доли (%) спирта и глюкозы в образовавшемся вине.
7. Напишите уравнения реакций гидрирования глюкозы и фруктозы. Укажите, к какому классу органических веществ относятся продукты восстановления.
- * 8. Используя дополнительные источники информации, подготовьте сообщение на одну из следующих тем: «Применение глюкозы в медицине и промышленности», «Глюкоза: «быстрый» углевод».

9. **Проект.** Разработайте и опишите методику проведения опыта по доказательству наличия глюкозы в виноградном соке. Приведите уравнения реакций.

ДИСАХАРИДЫ

Дисахариды — углеводы, при гидролизе которых из одной молекулы образуются две молекулы моносахаридов.

Они широко распространены в природе: содержатся во многих фруктах и овощах. Наиболее важными дисахаридами являются *сахароза*, *мальтоза* и *лактоза*. Молекулярная формула дисахаридов $C_{12}H_{22}O_{11}$.

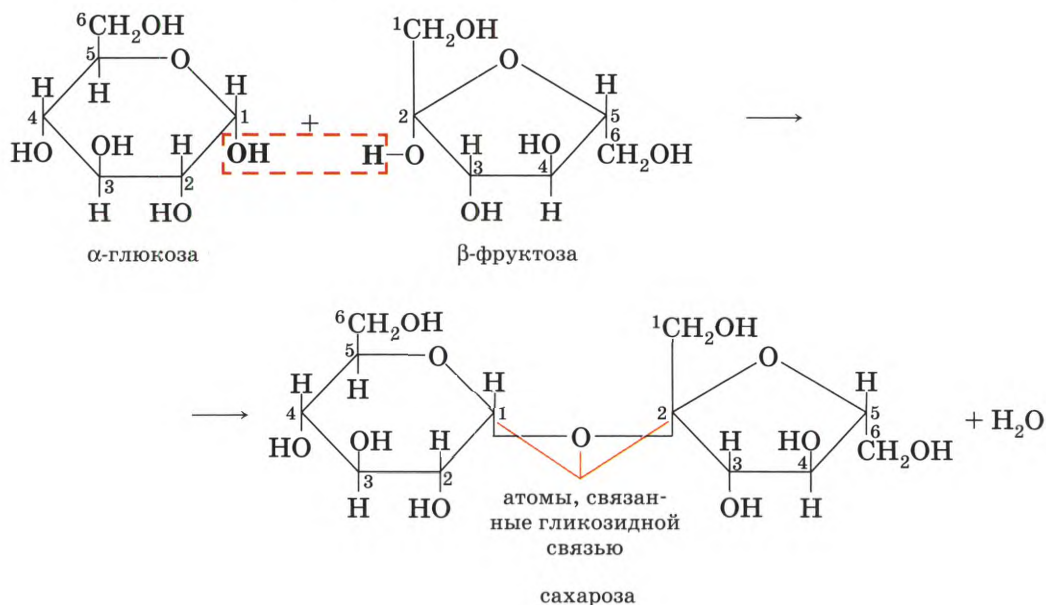
Процесс образования молекул этих углеводов можно представить как конденсацию двух циклических молекул моносахаридов, подобную образованию простых эфиров из спиртов с отщеплением молекулы воды от двух гидроксильных групп:



САХАРОЗА

Строение молекулы. Сахароза представляет собой дисахарид, молекула которого состоит из остатков молекул двух моносахаридов — α -глюкозы и β -фруктозы, соединённых между собой атомом кислорода.

Молекулы глюкозы и фруктозы соединяются за счёт двух *гликозидных гидроксильных групп*, при этом образуется **гликозидная связь** C—O—C:

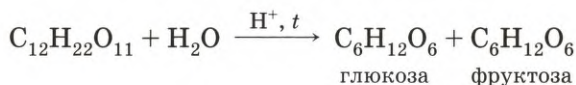


Поскольку в образовавшейся молекуле сахарозы отсутствует гликозидный гидроксил, то она не может переходить в альдегидную форму и давать реакции, характерные для альдегидов.

Физические и химические свойства. Сахароза представляет собой кристаллическое вещество сладкого вкуса (более сладкое, чем глюкоза), хорошо растворимое в воде (в холодной — медленно, в горячей — быстро). При нагревании она буреет, разлагаясь с выделением воды и превращаясь в смесь аморфных веществ — *карамель*.

Молекулы сахарозы не содержат альдегидные группы, поэтому она не вступает в реакцию серебряного зеркала и не восстанавливает гидроксид меди(II) при нагревании. По этой причине сахарозу относят к *невосстанавливающим дисахаридам*. Она проявляет свойства многоатомных спиртов. Так, при взаимодействии с гидроксидом меди(II) без нагревания образуется ярко-синий раствор.

Для сахарозы, как и для других дисахаридов, характерна реакция гидролиза. При нагревании в присутствии неорганической кислоты связь между двумя циклами разрывается и образуются глюкоза и фруктоза:



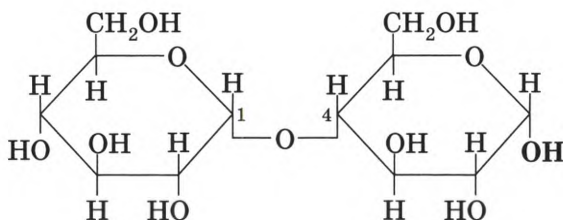
Эту реакцию называют **инверсией сахарозы**, а полученную смесь — **инвертным сахаром** (искусственным мёдом); он слаще сахарозы, легче усваивается организмом.

Образовавшуюся в процессе гидролиза глюкозу можно обнаружить одной из качественных реакций на альдегидную группу. Например, если полученный раствор нейтрализовать, а затем нагреть со свежеприготовленным гидроксидом меди(II), то образуется красный осадок оксида меди(I).

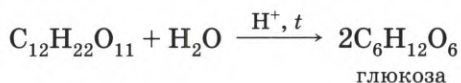
В живых организмах гидролиз сахарозы протекает под действием ферментов. Например, такой процесс идёт в организмах пчёл, которые перерабатывают цветочный нектар (раствор сахарозы) в мёд — смесь глюкозы и фруктозы.

МАЛЬТОЗА И ЛАКТОЗА

Мальтоза — изомер сахарозы. Её молекула образуется за счёт взаимодействия гликозидного гидроксила одной молекулы глюкозы и спиртового гидроксила, находящегося у четвёртого атома углерода другой молекулы:



Поскольку в молекуле присутствует гликозидный гидроксил (выделен жирным шрифтом), то мальтоза, подобно глюкозе, может существовать как в α -, так и в β -форме, которые в растворе находятся в равновесии с альдегидной формой. Вследствие этого мальтоза, в отличие от сахарозы, даёт качественные реакции на альдегидную группу, например реакцию серебряного зеркала. При кислотном гидролизе мальтоза образует только глюкозу:



В свободном виде мальтоза содержится во многих растениях, особенно ею богат прорастающий ячмень (солод), отсюда название — *солодовый сахар*. Получают мальтозу из крахмала. В микробиологии её используют как компонент питательных сред.

В молекуле *лактозы*, как и в молекуле мальтозы, присутствует гликозидный гидроксил, что обуславливает способность лактозы окисляться при нагревании с гидроксидом меди(II) в щелочной среде и вступать в реакцию серебряного зеркала. Такие дисахариды называют *восстанавливающими*.

Лактоза содержится в молоке, поэтому её называют *молочным сахаром*. Это ценное питательное вещество (особенно для молодого организма), применяется в диетическом питании и производстве лекарственных препаратов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Сахароза обугливается концентрированной серной кислотой. О чём свидетельствует этот опыт?
- Объясните, почему раствор сахарозы не даёт реакцию серебряного зеркала, а после его нагревания с неорганической кислотой эта реакция происходит. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.
- Подвергается ли гидролизу сахароза в стакане сладкого чая с лимоном и без него? Как это можно подтвердить?

4. Как распознать глюкозу, фруктозу и сахарозу? Составьте план проведения эксперимента, напишите уравнения реакций, укажите их признаки.

Т 5. Дан перечень характеристик вещества:

1) дисахарид; 2) слаще глюкозы; 3) окрашивается иодом в синий цвет; 4) вступает в реакцию серебряного зеркала; 5) реагирует со свежеприготовленным гидроксидом меди(II); 6) при гидролизе образует глюкозу и фруктозу.

Свойства, характерные для сахарозы

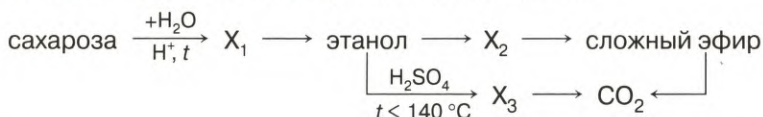
а) 2, 3, 6

б) 1, 2, 5, 6

в) 3, 5, 6

г) 1, 4, 5, 6

6. Составьте уравнения следующих превращений:



Укажите условия протекания реакций и назовите вещества X_1 , X_2 и X_3 .

Т 7. В реакцию серебряного зеркала вступают

а) этилен, этиленгликоль, глюкоза

б) рибоза, глицерин, сахароза

в) фруктоза, уксусная кислота, ацетальдегид

г) муравьиная кислота, глюкоза, формальдегид

Составьте уравнения реакций, укажите условия их протекания.

8. Рассчитайте количество вещества глюкозы и фруктозы, которые можно получить при гидролизе 360 г сахарозы, содержащей 5% примесей.

9. Сахарозу массой 25 г подвергли кислотному гидролизу. Вычислите выход продуктов реакции, если при нагревании их с аммиачным раствором оксида серебра образовалось 14 г осадка.

§ 48

ПОЛИСАХАРИДЫ. КРАХМАЛ

Полисахариды — это природные высокомолекулярные углеводы, макромолекулы которых содержат сотни и тысячи остатков моносахаридов.

Полисахариды можно рассматривать как продукты поликонденсации моносахаридов. В их молекулах остатки моносахаридов связаны за счёт гликозидного гидроксила одной молекулы и спиртового гидроксила другой гликозидными связями.

Наибольшее значение из полисахаридов имеют *крахмал*, *гликоген* (животный крахмал), *клетчатка* (*целлюлоза*). Все эти полисахариды состоят

из остатков циклических молекул глюкозы, различным образом соединённых друг с другом. Их состав выражается общей формулой:



В отличие от моно- и дисахаридов полисахариды не обладают сладким вкусом, нерастворимы в воде.

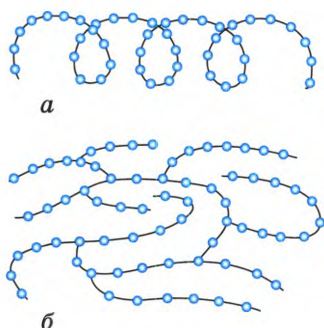


Рис. 69. Структура макромолекул крахмала (точками показаны остатки α -глюкозы):
а — линейная (амилоза);
б — разветвлённая (амилопектин)

СТРОЕНИЕ КРАХМАЛА

Крахмал представляет собой смесь двух полисахаридов, различающихся *числом* структурных звеньев и *строением* макромолекул: *амилозы*, макромолекулы которой имеют линейное строение (рис. 69, а) и состоят примерно из 200 структурных звеньев, и *амилопектина*, который имеет разветвлённое строение (рис. 69, б), а число структурных звеньев в его макромолекулах равно нескольким тысячам.

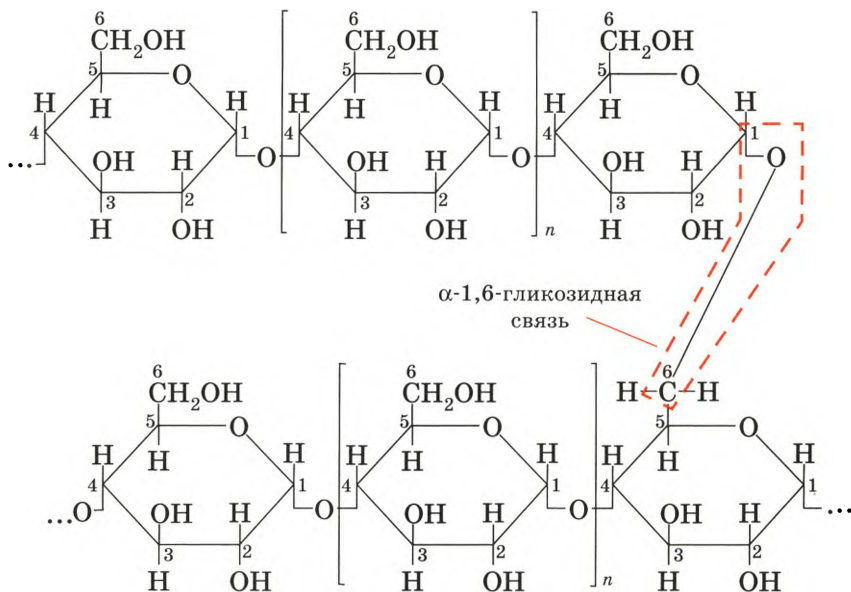
Соотношение между количествами амилозы и амилопектина в крахмале зависит от вида растений. В среднем содержание амилозы составляет 15–25%, амилопектина — 75–85%.

Макромолекула амилозы состоит из остатков α -глюкозы, соединённых между собой α -1,4-гликозидными связями:



Точно такая же связь соединяет два остатка глюкозы в молекуле мальтозы, поэтому её получают гидролизом крахмала.

Амилопектин имеет более сложное строение, чем амилоза. Разветвления его молекул образуются за счёт присоединения фрагментов структуры амилозы гликозидной связью через *первый* и *шестой* атомы углерода:



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

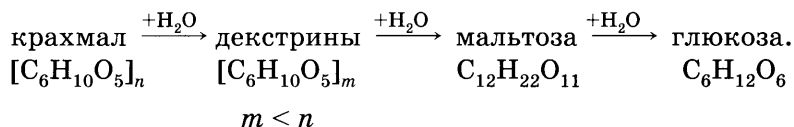
Крахмал представляет собой аморфный порошок белого цвета, нерастворимый в холодной воде. В горячей воде он набухает, образуя коллоидный раствор — клейстер.

Крахмал, подобно сахарозе, не вступает в реакцию серебряного зеркала и не восстанавливает гидроксид меди(II).

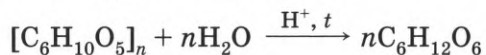
Поскольку крахмал является высокомолекулярным многоатомным спиртом, он может образовывать простые и сложные эфиры, которые, правда, не имеют практического значения.

Качественная реакция на крахмал. С раствором иода крахмал образует комплексное соединение синего цвета.

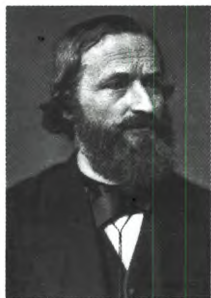
Гидролиз. Крахмал сравнительно легко подвергается гидролизу, который протекает *ступенчато*. Сначала образуются обрывки цепей меньшей длины — *декстрины*, затем изомер сахарозы — *мальтоза* и далее конечный продукт — *глюкоза*:



Суммарное уравнение гидролиза крахмала:



Реакцию гидролиза крахмала при каталитическом действии серной кислоты (ионов H^+) открыл в 1811 г. русский учёный К.С. Кирхгоф. Она до сих пор применяется для получения глюкозы в промышленности.



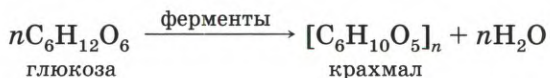
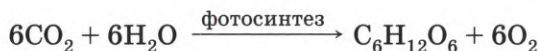
Константин Сигизмундович Кирхгоф

(1764–1833)

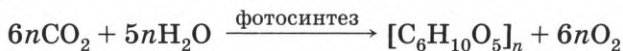
Русский химик, академик Петербургской академии наук. Открыл каталитическую реакцию получения глюкозы при нагревании крахмала с разбавленной серной кислотой; это открытие положило начало изучению каталитических процессов. Стал одним из основоположников учения о катализе. Установленный им оптимальный режим реакции гидролиза крахмала позволил разработать технологию одного из первых промышленных каталитических процессов — получения патоки и глюкозы из крахмала.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ

Крахмал широко распространён в природе. Он является одним из продуктов фотосинтеза. Часть глюкозы, образующейся в зелёных растениях при фотосинтезе, превращается в крахмал:



В общем виде:



В качестве резервного питательного вещества крахмал накапливается в клубнях, плодах, семенах растений. Так, клубни картофеля содержат до 24% крахмала, зёрна пшеницы — до 64%, риса — 75%, кукурузы — 70%.

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ

Получают крахмал из клубней картофеля или из кукурузы и риса. Применяют его как пищевую добавку — в качестве загустителя и желирующего средства.

В кондитерском производстве крахмал перерабатывают в патоку (смесь декстринов и глюкозы), которую используют для приготовления джемов, мармелада, конфет и т.д. Глюкоза, полученная гидролизом крахмала, идёт на производство этанола, молочной кислоты и других ценных продуктов. Крахмал используется в качестве наполнителя для мазей и присыпок, как клеящее средство.

Крахмал применяют для накрахмаливания белья. Под горячим утюгом он частично гидролизуется и превращается в декстрины, которые образуют на ткани плотную плёнку, что придаёт ткани блеск и предохраняет её от загрязнения.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Почему мороженный картофель обладает сладким вкусом, а варёный — клейкими свойствами?
2. Объясните, почему продукты, содержащие крахмал, при приготовлении пищи подвергают действию высокой температуры (картофель варят, из муки пекут хлеб).
3. Предложите способ распознавания растворов глюкозы, сахарозы и крахмала. Составьте план опыта и уравнения реакций.
4. Составьте схему и уравнения реакций получения глюконата кальция из крахмала.
5. Составьте уравнения следующих превращений:
крахмал \longrightarrow глюкоза \longrightarrow этанол \longrightarrow оксид углерода(IV) \longrightarrow глюкоза.
Укажите условия протекания реакций. Вычислите количество вещества оксида углерода(IV), образующегося на третьей стадии, если было взято 243 г крахмала.
6. Из 1 т картофеля, содержащего 20% крахмала, получили 100 л этанола ($\rho = 0,8 \text{ г/см}^3$). Рассчитайте выход продукта реакции.

§ 49

ПОЛИСАХАРИДЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА

СТРОЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза (клетчатка), как и крахмал, является природным полимером, полисахаридом, состоящим из остатков циклических молекул глюкозы. Эти вещества имеют одинаковую молекулярную формулу $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$. Однако макромолекулы целлюлозы в отличие от макромолекул крахмала:

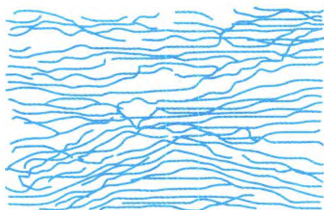


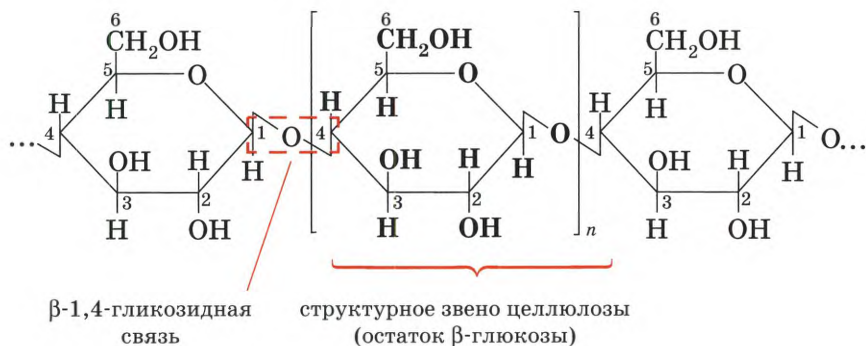
Рис. 70. Ориентация макромолекул целлюлозы в природных волокнах

♦ содержат большее число структурных звеньев (остатков глюкозы) — до 40 тыс.; относительная молекулярная масса целлюлозы достигает нескольких миллионов;

♦ имеют только линейную структуру (вид нитей) (рис. 70);

♦ соединены между собой водородными связями, в образовании которых участвуют гидроксильные группы остатков глюкозы, что обеспечивает высокую механическую прочность целлюлозы;

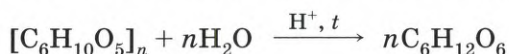
♦ построены из остатков β-глюкозы, которые соединены между собой гликозидными связями через *первый и четвёртый* атомы углерода:



ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

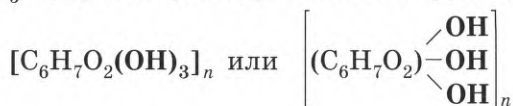
Различие в строении макромолекул крахмала и целлюлозы обуславливает некоторое различие их физических и химических свойств. Целлюлоза — твёрдое волокнистое вещество белого или серого цвета, нерастворимое в воде и обычных органических растворителях.

Гидролиз. В отличие от крахмала целлюлоза гидролизруется в более *жёстких* условиях (длительное нагревание с концентрированной серной кислотой). Конечным продуктом гидролиза является глюкоза:



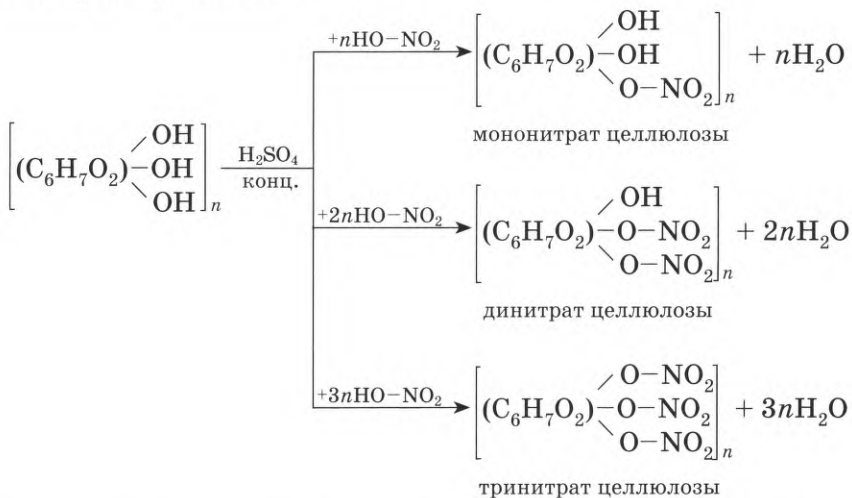
Эту реакцию используют в промышленности; полученную глюкозу далее сбраживают в спирт.

Реакции этерификации. В макромолекуле целлюлозы каждое элементарное звено $C_6H_{10}O_5$ содержит три гидроксильные группы:



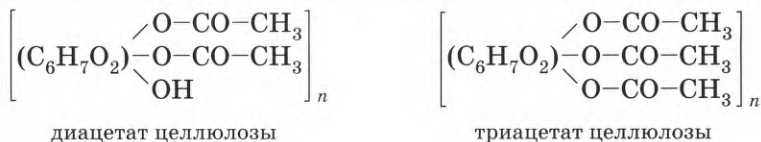
Поэтому как многоатомный спирт целлюлоза образует сложные эфиры*, из них большое практическое значение имеют *нитраты* и *ацетаты* целлюлозы.

При взаимодействии целлюлозы с азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты в зависимости от условий в реакцию этерификации может вступать одна, две или три гидроксильные группы каждого звена молекулы целлюлозы:



Все нитраты целлюлозы обладают очень высокой горючестью (огнеопасны), а тринитрат целлюлозы (*пироксилин*) — взрывчатое вещество. На его основе готовят бездымный порох. Из других нитратов получают лаки.

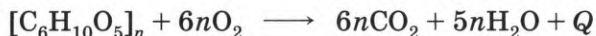
При обработке целлюлозы уксусной кислотой или уксусным ангидридом (это более сильное этерифицирующее средство, чем уксусная кислота) в присутствии серной кислоты получают диацетат и триацетат целлюлозы:



* Простые эфиры целлюлозы не имеют практического значения.

Они менее горючи, чем нитраты, поэтому их применяют для изготовления негорючей фото- и киноплёнки, лаков и других материалов. Ацетаты целлюлозы используют также для получения искусственного ацетатного волокна (с. 357).

Окисление. Целлюлоза горит с образованием оксида углерода(IV) и воды:



Разложение. При нагревании древесины без доступа воздуха происходит термическое разложение целлюлозы с образованием древесного угля, метана, метанола, уксусной кислоты, ацетона, воды и других веществ.

Целлюлоза, как и крахмал, не вступает в реакцию серебряного зеркала.

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Целлюлоза ещё более распространена в природе, чем крахмал. Она является строительным материалом растений, образуя в них оболочки клеток. Волокна хлопка, льна, конопли состоят главным образом из целлюлозы. В древесине её содержится примерно 50%, в траве и зелёных листьях — до 25%. Целлюлоза так же, как и крахмал, образуется в зелёных растениях в процессе фотосинтеза.

В организмах многих животных и человека нет фермента, способного гидролизовать целлюлозу, поэтому она не может служить продуктом питания. Но такой фермент вырабатывают некоторые микроорганизмы, живущие в желудках жвачных животных (коровы, овцы), пищеварительном тракте некоторых насекомых (например, термитов), а также в почве. Поэтому жвачные животные и насекомые могут питаться целлюлозой.

В промышленности целлюлозу выделяют из древесины. Получение целлюлозы сводится к отделению её от других соединений, присутствующих в древесине. Образцами почти чистой целлюлозы являются вата, полученная из очищенного хлопка, и фильтровальная бумага.

Целлюлозу используют в строительном и столярном деле и как топливо (древесина). В виде волокнистых материалов (лён, конопля, хлопок) она идёт на изготовление тканей — хлопчатобумажных и льняных. Целлюлоза служит сырьём для получения бумаги и картона, искусственного шёлка и корма для скота, а также имеет большое значение как сырьё для получения глюкозы и этилового спирта.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Укажите: а) что общего в строении макромолекул крахмала и целлюлозы; б) чем различаются по строению макромолекулы целлюлозы и крахмала.
2. Какое общее химическое свойство характерно для сахарозы, крахмала и целлюлозы? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
3. Объясните, почему если долго жевать кусочек хлеба, то во рту появляется сладкий вкус.
4. Каким образом из древесных отходов можно получить искусственный каучук? Приведите уравнения реакций.
5. Рассчитайте, сколько звеньев $C_6H_{10}O_5$ содержится в молекуле целлюлозы льняного волокна ($M_r = 5\,900\,000$).
6. Сколько нитрогрупп содержится в элементарном звене продукта нитрования целлюлозы, имеющем в своём составе 11,1% азота как элемента?
7. Составьте таблицу «Сравнение крахмала и целлюлозы». Признаки сравнения выберите самостоятельно.
8. Определите массу этилового спирта, который можно получить из 100 кг еловых опилок, содержащих 57% целлюлозы.
- *
9. Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте сообщение по теме «Углеводы в природе, в жизни человека и человечества», «Роль реакции фотосинтеза в становлении современной природы».
10. Многие люди отождествляют понятия «полиэтилен» и «целлофан». Правильно ли это? Обоснуйте свою точку зрения.
11. Вы уже изучили органические вещества разных классов. Попробуйте составить схему классификации органических веществ. По каким признакам классифицируют органические вещества?

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

IV

Гетероциклические соединения (гетероциклы) — это органические вещества, молекулы которых содержат циклы, включающие атомы не только углерода, но и других элементов. Они получили название гетероатомов (от греч. *heteros* — другой). Наиболее часто встречаются в составе гетероциклов атомы азота, кислорода, серы. С некоторыми гетероциклическими соединениями, содержащими атомы кислорода, вы уже знакомы: это глюкоза, фруктоза, рибоза, дезоксирибоза, эпоксиэтан.

Гетероциклы широко распространены в природе: входят в состав витаминов, алкалоидов (никотин, кофеин, морфин, кокаин и др.), пигментов (гемоглобин, хлорофилл), антибиотиков; в виде структурных фрагментов они входят в состав нуклеиновых кислот. В связи с этим гетероциклы играют важную роль в биологии, медицине, сельском хозяйстве.

Гетероциклические соединения классифицируют:

- ♦ по *природе гетероатома*, входящего в состав цикла (азотсодержащие, кислородсодержащие гетероциклические соединения и т.д.);
- ♦ по *числу гетероатомов* в цикле;
- ♦ по *числу циклов* (моноциклические, бициклические, циклические соединения, состоящие из нескольких конденсированных циклов);
- ♦ по *числу атомов* в цикле (трёх-, четырёх-, пяти-, шестичленные гетероциклические соединения и т.д.); наиболее устойчивы пяти- и шестичленные гетероциклы.

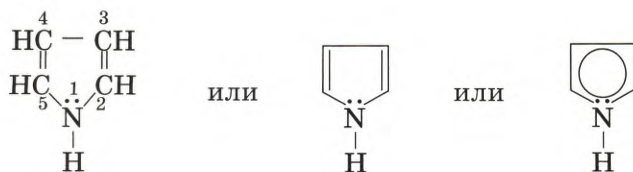
Для гетероциклов обычно используют тривиальные названия.

Среди гетероциклических соединений наиболее распространёнными и имеющими важное биологическое значение являются азотсодержащие гетероциклы.

§ 50

ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

К данной группе относится ароматическое гетероциклическое соединение *пиррол* C_4H_5N , или C_4H_4NH :



СТРОЕНИЕ ПИРРОЛА

В молекуле пиррола атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Четыре электрона, расположенные на негибридных орбиталях четырёх атомов углерода, и два электрона на негибридной орбитали атома азота образуют шестиелектронную ароматическую π -систему (рис. 71).

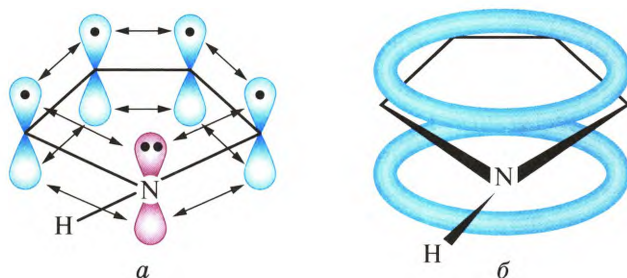


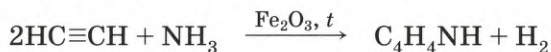
Рис. 71. Схема образования единого π -электронного облака в молекуле пиррола:

a — боковое перекрывание p -орбиталей;

б — положение π -электронного облака в пространстве

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пиррол выделяют из смеси веществ, образующихся при пиролизе обезжиренных костей животных. Его получают и синтетическим путём — конденсацией ацетилен с аммиаком:



Пиррол представляет собой бесцветную жидкость с характерным запахом хлороформа, он малорастворим в воде, но хорошо растворяется в органических растворителях. На воздухе пиррол быстро окисляется и темнеет.

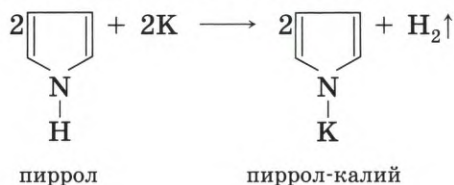
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Кислотно-основные свойства

Основные свойства. В молекуле пиррола неподелённая пара электронов атома азота входит в состав ароматической π -электронной систе-

мы, поэтому пиррол практически не проявляет основные свойства. Он не образует солей с кислотами. Кроме этого, в сильнокислотных средах пиррол полимеризуется.

Кислотные свойства. Пиррол проявляет свойства очень слабой кислоты. Атом водорода, связанный с атомом азота, способен замещаться на щелочной металл с образованием солеобразного соединения. Так, пиррол реагирует с калием, образуя пиррол-калий:

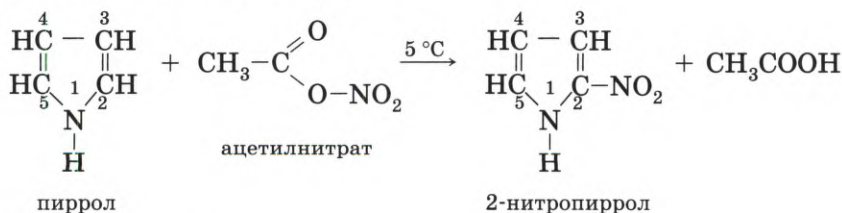


Реакции с участием ароматического кольца

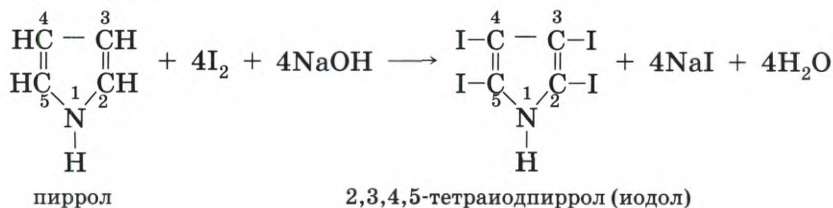
Реакции замещения. Подобно бензолу, пиррол вступает в реакции *электрофильного замещения*. При этом:

- ♦ преимущественно замещается водород, находящийся в соседнем положении с гетероатомом (положение 2);
- ♦ необходимы реагенты, не содержащие протонов, поскольку в сильнокислотных средах пиррол полимеризуется.

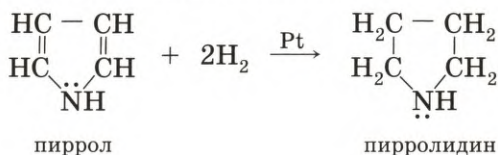
Например, для *нитрования* пиррола используют ацетилнитрат (ангидрид уксусной и азотной кислот):



Галогенирование (бромирование и иодирование) осуществляют действием галогена в щелочной среде. При этом происходит замещение четырёх атомов водорода:



Реакция присоединения (гидрирования). При гидрировании пиррола образуется пирролидин — насыщенный циклический вторичный амин, проявляющий основные свойства:



Реакции окисления. Пиррол в отличие от бензола легко окисляется азотной кислотой, перманганатом калия и другими окислителями.

Для обнаружения пиррола используют его способность окрашивать сосновую палочку, смоченную в соляной кислоте, в красный цвет.

Пиррол применяют для синтеза различных органических соединений, в том числе и лекарственных средств. Производные пиррола входят в состав гемоглобина и хлорофилла, роль которых вам известна из курса биологии.

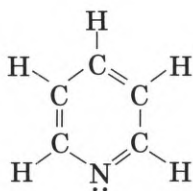
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Составьте структурные формулы веществ:
а) 3-этилпиррола; б) 2,3-диметилпиррола.
2. Почему пиррол не проявляет основных свойств, а продукт его восстановления (гидрирования) — достаточно сильное основание? Составьте уравнение реакции продукта восстановления пиррола с соляной кислотой.
- Т** 3. Пиррол, как и бензол, вступает в реакции
а) гидратации, замещения, присоединения
б) горения, окисления раствором перманганата калия, замещения водорода на металл
в) гидрогалогенирования, присоединения, горения
г) замещения, гидрирования, горения
Составьте уравнение реакций.
4. При взаимодействии 115 г бензольного раствора пиррола с калием выделилось 1,12 л газа (н.у.). Вычислите массовые доли веществ в исходном растворе.

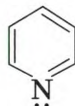
§ 51

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

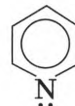
Представителем данной группы гетероциклических соединений является *пиридин* $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором одна группа CH заменена на атом азота:



или



или



СТРОЕНИЕ ПИРИДИНА

Пиридин имеет много общего с бензолом и по электронному строению. Атомы углерода и азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.

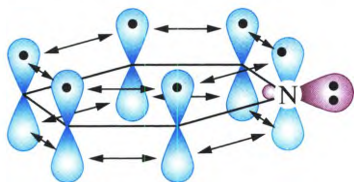


Рис. 72. Схема образования шестиелектронной ароматической системы в молекуле пиридина

В молекуле пиридина, как и в молекуле бензола, имеется общее π -электронное облако, образованное шестью электронами, пять из которых предоставляют атомы углерода (электроны, находящиеся на негибридных p -орбиталях), а шестой даёт атом азота (электрон, находящийся на негибридной p -орбитали). Из трёх гибридных орбиталей атома азота две образуют σ -связи C–N, а третья содержит неподелённую пару электронов (рис. 72).

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Пиридин выделяют из каменноугольной смолы, а также из костного масла, полученного при пиролизе костей.

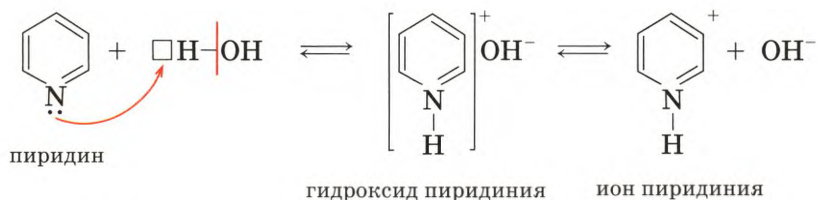
Пиридин представляет собой бесцветную жидкость с характерным очень неприятным запахом. Его добавляют к этиловому спирту при приготовлении денатурата. С водой смешивается в любых соотношениях, отличаясь этим от бензола. **Пиридин ядовит, вызывает резкие головные боли и общее отравление.**

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

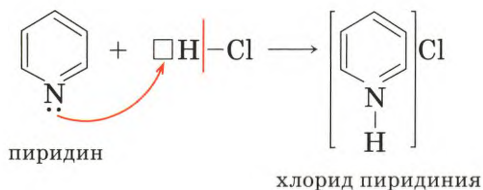
Химические свойства пиридина определяются наличием ароматической системы и атома азота с неподелённой электронной парой.

Основные свойства

Неподелённая электронная пара атома азота в молекуле пиридина не участвует в образовании π -электронной системы, поэтому пиридин в отличие от пиррола проявляет основные свойства. Пиридин — азотистое ароматическое основание. Его водный раствор изменяет окраску индикаторов:



При взаимодействии пиридина с сильными кислотами образуются *соли пиридиния*:



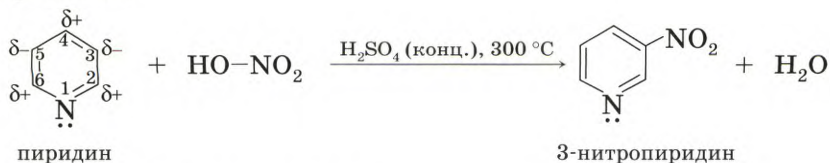
Вследствие проявления основных свойств пиридин и его гомологи получили название **пиридиновые основания**.

По сравнению с алифатическими аминами пиридин является более слабым основанием.

Реакции с участием ароматического кольца

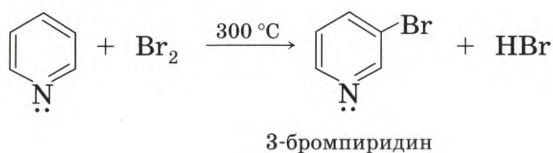
Реакции замещения. Пиридин как ароматическое соединение вступает в реакции *электрофильного замещения*, но его активность в этих реакциях ниже, чем бензола, что связано с влиянием более электроотрицательного атома азота. Он оттягивает на себя электронную плотность и уменьшает её в положениях 2, 4, 6 (*орто*- и *пара*-), поэтому электрофильное замещение происходит в положении 3 (*мета*-) и протекает в *жёстких условиях*.

Нитрование:

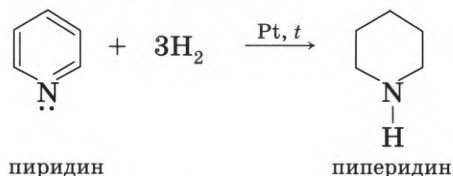


Выход продукта очень низкий.

Галогенирование (бромирование):



Реакция присоединения (гидрирования). При гидрировании пиридина ароматическая система разрушается и образуется *пиперидин*, который представляет собой циклический вторичный амин и является более сильным основанием, чем пиридин:

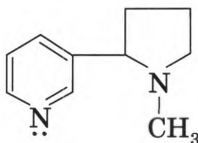


Устойчивость к окислению. Пиридин, как и бензол, устойчив по отношению к окислителям (даже при нагревании не обесцвечивает раствор перманганата калия).

ПРИМЕНЕНИЕ

На основе пиридина получены ингибиторы для защиты металлов от коррозии. Пиридин и его производные используют в синтезе лекарств, красителей, пестицидов и т.д.

Пиридиновым алкалоидом является *никотин* $C_{10}H_{14}N_2$:



Алкалоиды — это азотсодержащие органические соединения растительного происхождения.

Никотин — бесцветная маслянистая жидкость, хорошо растворимая в воде и органических растворителях, содержится в листьях табака. *Никотин — сильный яд, действующий на центральную и периферическую нервную систему.*

Водные экстракты, включающие никотин, применяют для борьбы с вредителями сельского хозяйства.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

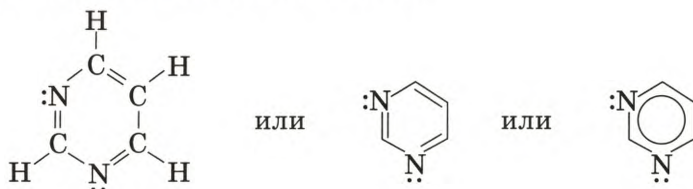
1. Составьте формулы всех изомерных метилпиридинов.
2. Напишите структурные формулы пиридина и пиррола и объясните:
 - а) почему неподелённую пару электронов атома азота в этих формулах обозначают по-разному;
 - б) почему пиридин хорошо растворяется в воде, а пиррол — плохо.

3. Укажите, в чём сходство и различие химических свойств:
 а) аммиака и пиридина; б) пиридина и бензола; в) пиридина и пиррола.
 Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.
4. Какое вещество — пиррол, пиридин или бензол — легко окисляется раствором перманганата калия?
5. Смесь анилина, фенола и пиридина может полностью прореагировать:
 а) с 0,09 моль брома в растворе тетрахлоруглерода; б) с 0,04 моль бромоводорода; в) с 0,02 моль гидроксида калия.
 Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.

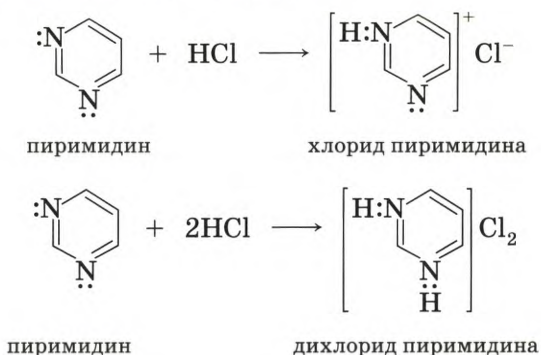
§ 52

ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ. КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Шестичленным гетероциклом с двумя атомами азота является *пири-мидин* $C_4H_4N_2$. Его можно рассматривать как аналог бензола, в котором две группы CH заменены на атомы азота:



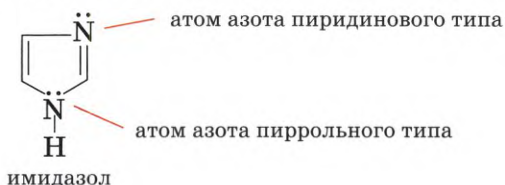
По своему строению и свойствам пириимидин сходен с пиридином, но из-за наличия в кольце двух атомов азота он ещё менее активен в реакциях электрофильного замещения, чем пиридин. Пириимидин также является ароматическим основанием, но более слабым, чем пиридин. Он взаимодействует с кислотами, образуя соли:



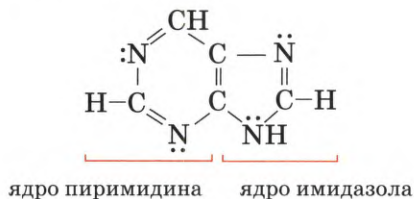
Значение пиримидина состоит в том, что он является родоначальником класса **пиримидиновых оснований**, входящих в состав природных высокомолекулярных веществ — нуклеиновых кислот (§ 53).

Молекулы **конденсированных (полиядерных) гетероциклических соединений** состоят из *двух и более ядер*. Представитель таких гетероциклов — **пурин** $C_5N_4H_4$ — бициклическое вещество, молекула которого состоит из пиримидинового и имидазольного циклов.

Имидазол представляет собой пятичленный гетероцикл с двумя атомами азота, один из которых пиридинового типа, а второй — пиррольного:

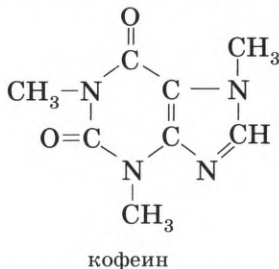


В **пурине** ядра пиримидина и имидазола сконденсированы так, что два атома углерода у них общие:



Пурин, как и пиримидин, является родоначальником класса **пуриновых оснований**, входящих в состав нуклеиновых кислот (§ 53).

Пуриновым алкалоидом является **кофеин** $C_8H_{10}N_4O_2$:

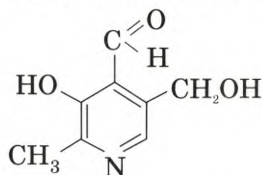


Это кристаллическое вещество без цвета и запаха, хорошо растворимое в горячей воде. Кофеин содержится в кофе, напитках «Кола». Он возбуждает нервную систему, усиливает сердечную деятельность, повышает работоспособность. Применяется при заболеваниях, сопровождаю-

щихся угнетением функций центральной нервной и сердечно-сосудистой систем, отравлениях наркотиками и другими ядами, спазмах головного мозга. Его получают из отходов кофейных бобов, а также синтетическим способом. В растениях осуществляется биосинтез кофеина.

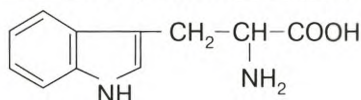
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Расположите следующие вещества по возрастанию способности присоединять протон H^+ :
пиррол, анилин, пиридин, пиримидин.
2. Какой из двух атомов азота, входящих в кольцо имидазола, имеет более выраженные основные свойства и почему?
3. Молекула витамина B_6 (предотвращает заболевания кожи) имеет строение:



Опишите физические свойства этого вещества и укажите, в какие химические реакции оно может вступать.

4. Молекула аминокислоты триптофана имеет строение:



Опишите физические свойства этого соединения и укажите, в какие химические реакции оно может вступать.

§ 53

НУКЛЕИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

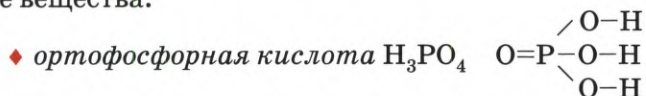
Нуклеиновые кислоты, как полисахариды и белки, являются биополимерами. Они содержатся во всех живых клетках и играют определяющую роль в биосинтезе белков, а также в передаче наследственной информации. Относительная молекулярная масса нуклеиновых кислот от 200 тыс. до нескольких миллионов.

Нуклеиновые кислоты (от лат. *nucleus* — ядро) были обнаружены и выделены из клеточных ядер швейцарским химиком Ф. Мишером в 1869 г.

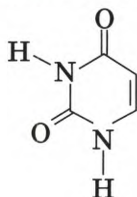


При полном гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь пиримидиновых и пуриновых оснований, моносахарид — пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и фосфорная кислота.

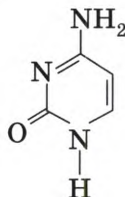
Следовательно, в образовании нуклеиновых кислот принимают участие вещества:



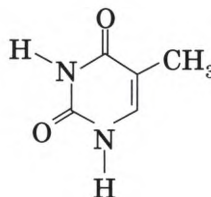
♦ пиримидиновые основания (для обозначения оснований используют однобуквенные сокращения)



урацил (У)

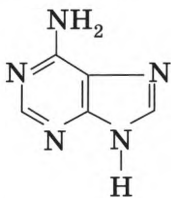


цитозин (Ц)

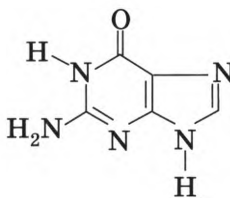


тимин (Т)

♦ пуриновые основания

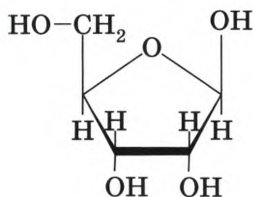


аденин (А)

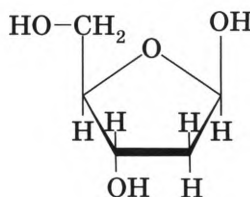


гуанин (Г)

♦ пентозы — β -рибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ или β -дезоксирибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$



β -рибоза



β -дезоксирибоза

Нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется *рибоза*, получили название **рибонуклеиновых (РНК)**. В состав этих кислот входят остатки пуриновых оснований аденина и гуанина и пиримидиновых оснований *урацила* и *цитозина*.

Нуклеиновые кислоты, при гидролизе которых образуется *дезоксирибоза*, получили название **дезоксирибонуклеиновых (ДНК)**. Они содержат те же основания, что и РНК, за исключением урацила, вместо которого в их состав входит *тимин*.

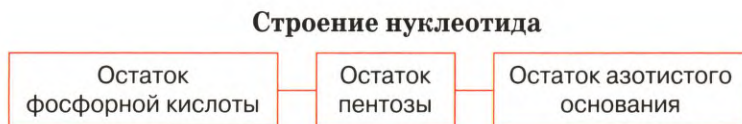
Таким образом, нуклеиновые кислоты РНК и ДНК отличаются друг от друга природой углеводов и одного из азотистых оснований (схема 5).

Схема 5

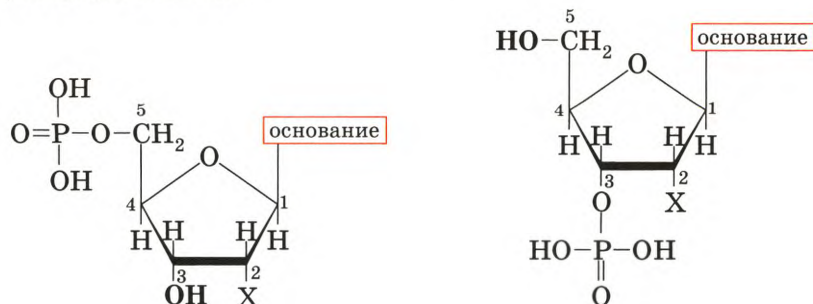


При более мягком (частичном) гидролизе нуклеиновых кислот образуется смесь веществ, называемых **нуклеотидами**. Нуклеотид построен из остатков молекул трёх веществ: фосфорной кислоты, пентозы (рибозы или дезоксирибозы) и пиримидинового или пуринового основания (схема 6).

Схема 6



В молекуле нуклеотида остаток фосфорной кислоты связан с третьим или пятым атомом углерода пентозы, а остаток основания — с первым атомом углерода пентозы:



Здесь буквой X обозначены гидроксильные группы для рибонуклеотидов, построенных на основе рибозы, и атомы водорода для дезоксирибонуклеотидов, построенных на основе дезоксирибозы.

Остатки нуклеотидов — структурные единицы (звенья) молекул нуклеиновых кислот. Макромолекулы ДНК или РНК получаются при поликонденсации нуклеотидов, в ходе которой образуются сложноэфирные связи между остатками фосфорной кислоты и гидроксильными группами при третьем и пятом атомах углерода рибозы или дезоксирибозы. На рис. 73 приведено строение фрагмента макромолекулы ДНК с остатками цитозина (Ц), гуанина (Г), тимина (Т) и аденина (А).

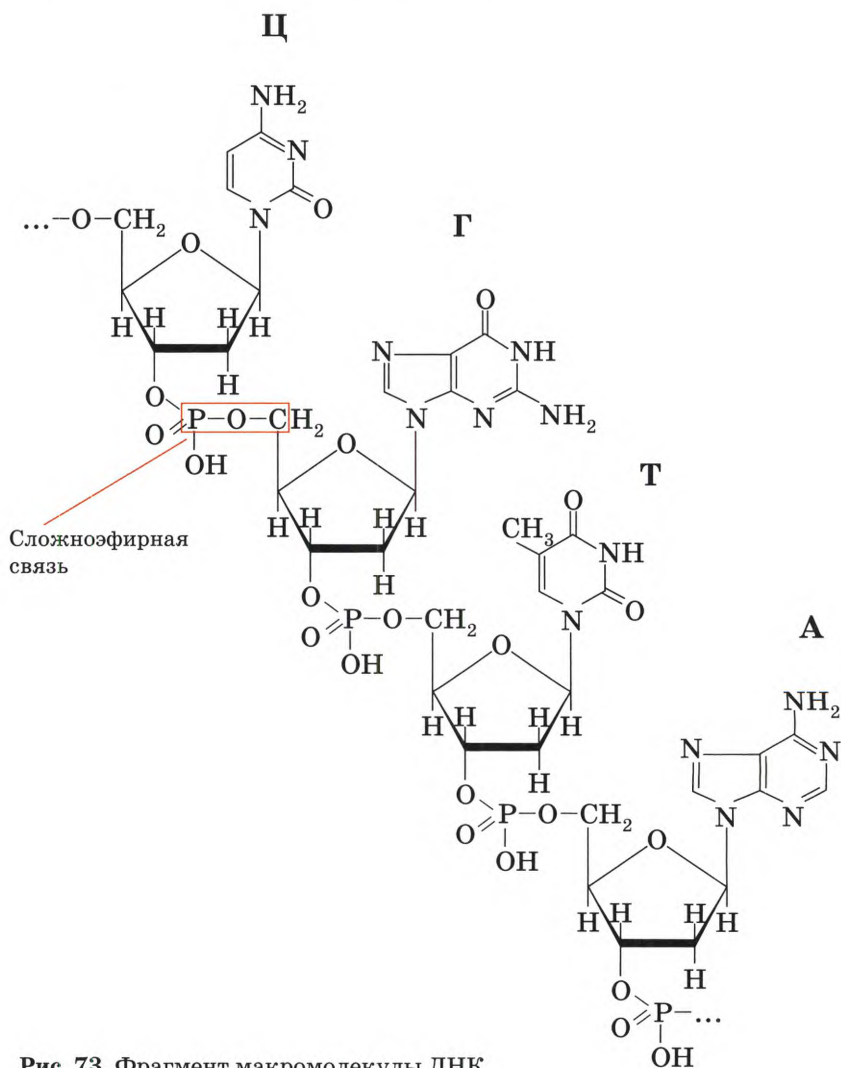


Рис. 73. Фрагмент макромолекулы ДНК



Рис. 74. Фотография макромолекулы ДНК (увеличение в 20 тыс. раз)

Таким образом, нуклеиновые кислоты являются высокомолекулярными эфирами фосфорной кислоты. Молекула РНК может содержать 3–5 тыс. нуклеотидных звеньев, а молекула ДНК — 30 тыс. и более (рис. 74).

В макромолекуле нуклеиновой кислоты остатки нуклеотидов связаны в строго определённой последовательности, как и остатки аминокислот в макромолекуле белка. Последовательность нуклеотидов характеризует **первичную структуру** нуклеиновой кислоты.

Макромолекула ДНК представляет собой двойную спираль, которая состоит из двух параллельных полинуклеотидных цепей, закрученных вокруг общей оси. Это **вторичная структура** ДНК (рис. 75).

Остатки пуриновых и пиримидиновых оснований расположены внутри спирали, а фосфорной кислоты и дезоксирибозы — снаружи. Обе спиральные цепи связаны водородными связями, возникающими между атомами водорода групп $-\text{NH}_2$ и $>\text{NH}$ гетероциклического основания одной цепи и атомами кислорода и азота другой цепи.

Основания, образующие пары, связанные водородными связями, называют **комплементарными**, т.е. взаимодополняющими друг друга.

В каждой паре одно из оснований — пуриновое, а другое — пиримидиновое, причём тимин образует водородные связи только с аденином, а цитозин — только с гуанином (рис. 76). Благодаря такому взаимодействию оснований обеспечивается достаточная прочность двойной спирали ДНК.

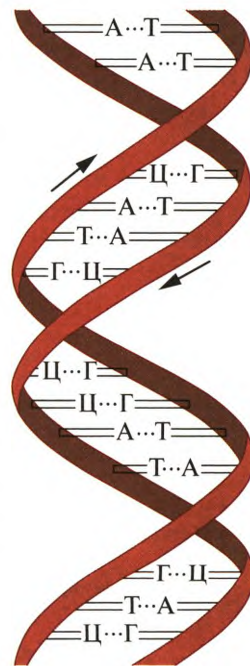


Рис. 75. Вторичная (спиралевидная) структура ДНК (буквами обозначены азотистые основания, точками показаны водородные связи)

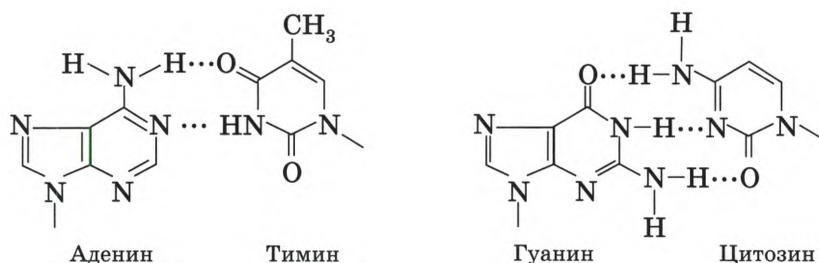


Рис. 76. Комплементарные основания

Вторичная структура ДНК установлена в 1953 г. исследователями Ф. Криком (Великобритания) и Дж. Уотсоном (США). Это открытие — самое крупное достижение биохимии XX в. В 1962 г. Крику и Уотсону была присуждена Нобелевская премия.

В отличие от ДНК молекулы РНК состоят из *одной* полинуклеотидной цепи, которая не имеет строго определённой пространственной структуры.

В табл. 20 приведены сходные признаки белков и нуклеиновых кислот и различия между ними.

Таблица 20

**Сравнительная характеристика
белков и нуклеиновых кислот**

Признаки сравнения	Белки	Нуклеиновые кислоты
Происхождение	Природные биополимеры	Природные биополимеры
Мономеры	α -Аминокислоты	Нуклеотиды
Продукты частичного гидролиза	Пептиды	Нуклеотиды
Продукты полного гидролиза	α -Аминокислоты	Фосфорная кислота, пентоза (рибоза или дезоксирибоза) и азотистые основания
Кислотно-основные свойства	Амфотерные (содержат карбоксильные группы и аминогруппы)	Амфотерные (содержат гидроксильные группы ортофосфорной кислоты и аминогруппы)

Биологическая функция ДНК в живой клетке связана с регулированием состава белка при его синтезе и передачей наследственных признаков. Сама молекула ДНК не принимает участия в синтезе белка. Она передаёт необходимую для этого информацию через молекулы РНК, которые непосредственно участвуют в синтезе белков всех живых организмов. Более подробно функции нуклеиновых кислот в организме рассматриваются в курсе общей биологии.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

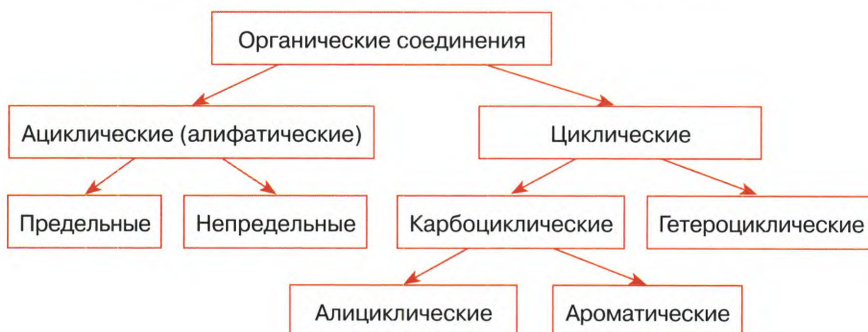
1. Напишите структурную формулу какого-либо нуклеотида с полным обозначением атомов всех элементов.
2. В чём сходства и различия химического состава и строения ДНК и РНК?
3. Каковы особенности вторичной структуры ДНК? Что определяет её устойчивость?
4. Укажите, какие вещества образуются:
 - а) при частичном гидролизе нуклеиновых кислот;
 - б) при их полном гидролизе.
- * 5. Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте сообщение об открытии Дж. Уотсоном и Ф. Криком вторичной структуры ДНК.
6. Подготовьте сообщение по теме «Роль водородных связей в природе». Сопровождайте своё выступление презентацией.

§ 54

КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ГЕНЕТИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ МЕЖДУ КЛАССАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

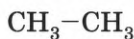
Органические вещества, как и неорганические, делят на классы (схема 7). В основу классификации органических соединений положено строение *углеродного скелета* и наличие *функциональных групп*. В зависимости от строения углеродного скелета органические соединения разделяют на ациклические и циклические.

Классификация органических соединений

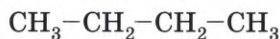


Ациклические (алифатические)* вещества — соединения с открытой цепью. В зависимости от кратности связей между атомами углерода среди них различают две группы:

♦ **предельные**



этан

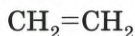


бутан

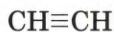


изобутан

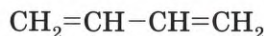
♦ **непредельные**



этилен



ацетилен

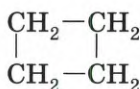


изопрен

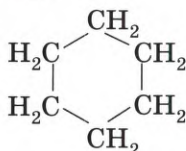
Циклические соединения — это соединения с замкнутой цепью. Они, в свою очередь, подразделяются на две группы.

♦ **Карбоциклические соединения** (их молекулы содержат циклы только из атомов углерода; к ним относят алициклические и ароматические соединения).

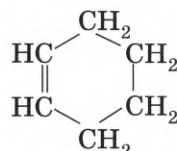
Алициклические соединения:



циклобутан



циклогексан



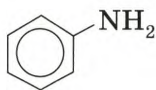
циклогексен

* От греч. *aleiphar* — жир.

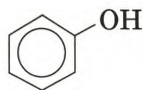
Ароматические соединения:



бензол

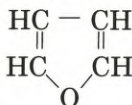


анилин



фенол

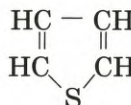
♦ **Гетероциклические соединения** (содержат в цикле кроме атомов углерода атомы другого элемента — азота, кислорода, серы и др.):



фуран



пиридин



тиофен

Соединения каждого приведённого ряда подразделяются на классы. Простейшими ациклическими и карбоциклическими соединениями являются **углеводороды**.

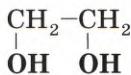
Химические свойства углеводородов определяются в основном характером связей между атомами углерода (кратностью). С классификацией углеводородов вы уже знакомы (§ 24).

Все остальные органические соединения рассматривают как производные углеводородов. Они образуются, как вам известно, при замене атомов водорода в углеводородах на другие атомы или группы атомов (функциональные группы).

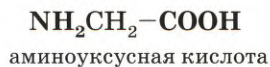
В состав молекул органических соединений может входить не только одна функциональная группа, но две одинаковые или различные функциональные группы и более, например:



этиловый спирт



этиленгликоль



аминоуксусная кислота

Функциональные группы обуславливают общие химические свойства веществ, принадлежащих к одному и тому же классу производных углеводородов.

На первом форзаце учебника приведены функциональные группы и их названия, а также общие формулы и названия классов органических соединений.

Несмотря на различия в свойствах веществ (как неорганических, так и органических), принадлежащих к различным классам, между ними существует генетическая связь. Из веществ одного класса непосредственно или путём последовательных превращений можно получить соединения других классов. При этом от простых, менее сложных форм веществ, например углеводов, можно перейти ко всё более сложным — спиртам, альдегидам, кислотам, сложным эфирам и т.д. (см. второй форзац учебника).



Функциональные группы, участвующие в реакции, *не переходят* из молекулы в молекулу без изменений, подобно кислотным остаткам и гидроксид-ионам в реакциях обмена между неорганическими веществами.

Они преобразуются в процессе реакции, поэтому путь от углевода, например, к сложному эфиру лежит через ряд последовательных стадий. В связи с этим вы, по-видимому, обратили внимание на то, что в органической химии не используют термин «реакция обмена».

Простейшие органические соединения — углеводы, — в свою очередь, могут быть синтезированы из углерода и водорода, получены из карбида кальция и т.д. Следовательно, органические вещества генетически связаны с неорганическими.

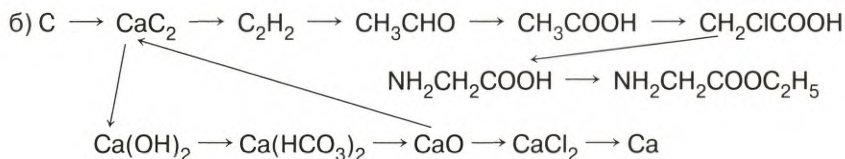
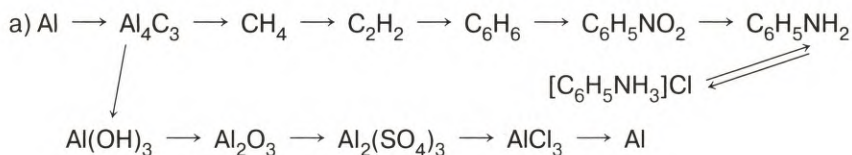
Теперь можно дать определение органической химии, которое более точно отражает специфику данной науки.

Органическая химия — это химия углеводов и их производных.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Межклассовыми изомерами являются
- а) спирты и фенолы
 - б) спирты и альдегиды
 - в) углеводы и углеводы
 - г) аминокислоты и нитросоединения
 - д) простые эфиры и спирты
 - е) простые эфиры и сложные эфиры
 - ж) нитросоединения и амины
 - з) арены и гетероциклические соединения
2. Вернитесь к схеме классификации органических веществ, которую вы составили, выполняя задание 11 к § 49. Сравните её с приведённой в учебнике. По каким признакам можно классифицировать органические вещества? Как вы думаете, можно ли составить единую схему классификации органических веществ?

3. Составьте уравнения реакций в соответствии со схемами превращений:



Укажите условия протекания реакций, назовите все вещества.

4. При сжигании 3,4 г азотсодержащего органического вещества получили 4,7 г воды и 6,6 г оксида углерода(IV). Относительная плотность паров этого вещества по водороду равна 22,5. Выведите молекулярную формулу вещества и укажите, к какому классу органических соединений оно относится.
5. Два различных вещества имеют одинаковый состав (массовая доля углерода — 0,522; водорода — 0,130; кислорода — 0,348) и одинаковую относительную плотность паров по воздуху, равную 1,586. Какие это могут быть вещества? Составьте структурные формулы этих веществ и укажите, к какому классу органических соединений относится каждое из них.
- * 6. Составьте схему, иллюстрирующую взаимосвязь органической химии с другими естественными науками. Приведите примеры, подтверждающие такие связи. Охарактеризуйте значение органической химии для развития какой-либо из указанных естественных наук. Можно ли говорить о связи органической химии с какими-либо гуманитарными науками? Обоснуйте своё мнение. Охарактеризуйте роль органической химии в создании научной картины мира.

ХИМИЯ И ПИЩА. ВРЕДНЫЕ ПРИВЫЧКИ

ВАЖНЕЙШИЕ КОМПОНЕНТЫ ПИЩИ

Для жизнедеятельности каждого животного организма необходимы белки, жиры и углеводы — это важнейшие компоненты пищи, питательные вещества (рис. 77).

Белки. Поступая с пищей в организм, белки гидролизуются под действием ферментов (пепсин и др.) до α -аминокислот, которые организм использует для синтеза собственных белков.



Рис. 77. Продукты, содержащие преимущественно:
а — белки; б — жиры; в — углеводы

Ежедневная норма для здорового человека — не менее 100 г белка. Главными поставщиками белков служат мясо, рыба, яйца, творог и зернобобовые культуры. Недостаток белков в пище может вызвать заболевание, а длительное белковое голодание приводит к полному истощению и смерти.

Благодаря белкам организм имеет возможность двигаться, расти, усваивать пищу, размножаться, реагировать на внешние воздействия и т.п. (с. 277), поэтому белки жизненно необходимы любому организму.

Жиры служат одним из *источников энергии* организма. Энергия требуется организму как для поддержания температуры, так и для совершения работы. При окислении жиров выделяется в два раза больше энергии, чем при окислении таких же количеств белков и углеводов (рис. 78). При полном окислении 1 г жира выделяется 38,9 кДж энергии.

Для нормальной жизнедеятельности человеку в день необходимо в среднем 65–70 г жиров. Сюда входят все жиры, включая те, которые содержатся в мясе, рыбе, молоке и молочных продуктах, а также в консервах, хлебобулочных и кондитерских изделиях и т.д.

Жиры в организме служат *резервным питательным веществом*. Попадая в организм, жиры под действием ферментов поджелудочного и кишечного сока гидролизуются с образованием глицерина и карбоновых кислот. Продукты гидролиза всасываются ворсинками кишечника, и из них синтезируются жиры, свойственные данному организму.

Кроме того, жиры накапливаются в подкожных тканях и тканях, окружающих внутренние органы, выполняя *защитную и теплоизоляционную* функции.

В последнее время было установлено, что растительные масла усваиваются организмом лучше, чем животные жиры, при их употреблении снижается уровень холестерина в крови.

Из жиров получают такие продукты питания, как маргарин и майонез.

Маргарин — это тонкодисперсная эмульсия, в состав которой входят пищевой саломас, растительное масло, молоко, ароматизаторы, витамины, сахар, соль, пищевые красители. По составу и структуре маргарин приближается к сливочному маслу. Его используют в хлебопекарной, кулинарной и кондитерской промышленности, в сети общественного питания и т.д.

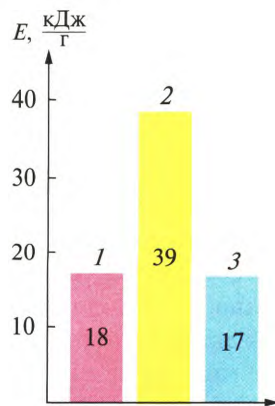
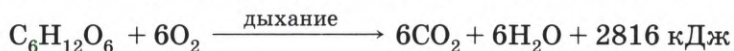


Рис. 78. Сравнительная энергетическая ценность основных компонентов пищи: 1 — белков; 2 — жиров; 3 — углеводов

Майонез — это также тонкодисперсная эмульсия растительного масла с водой, яичным порошком, сухим молоком, сахаром, уксусом и специями. Его применяют в качестве приправы к разнообразным кулинарным блюдам для повышения их питательности и облагораживания вкуса, что способствует возбуждению аппетита и улучшению пищеварения.

При производстве маргарина и майонеза можно получить широкий ассортимент продуктов с заранее заданными свойствами. Это позволяет решать проблему сбалансированного питания людей различного возраста, а также проблему диетического питания.

Углеводы — глюкоза, сахароза, крахмал — поступают в организм главным образом с растительной пищей. Организм человека легко усваивает моно- и дисахариды, хорошо растворимые в воде, труднее — крахмал. В организме большая часть глюкозы (примерно 70%) подвергается окислению кислородом воздуха (реакция обратна процессу фотосинтеза):



При этом выделяется такое же количество энергии, которое было поглощено при образовании глюкозы. Эта энергия используется для обеспечения процессов жизнедеятельности организма (сокращение мышц, синтез веществ и т.д.).

Глюкоза — не только источник энергии, но и исходное вещество для синтеза многих других необходимых живому организму соединений (гликоген, жиры, аминокислоты).

Глюкоза является необходимым компонентом крови.

Сахароза — самый распространённый из всех сахаров. Наиболее богаты сахарозой сахарная свёкла (16–20%) и сахарный тростник (14–26%). Из этих растений и получают сахарозу, называя её соответственно *свекловичным* или *тростниковым сахаром*. Сахароза — один из основных источников углеводов в пище человека.

Крахмал входит в состав хлеба и картофеля, круп, макаронных и кондитерских изделий. Непосредственно крахмал не усваивается организмом, сначала он подвергается гидролизу под влиянием ферментов. Этот процесс начинается уже при пережёвывании пищи в полости рта под действием фермента слюны — амилазы и заканчивается в пищеварительном тракте образованием глюкозы. Часть глюкозы организм усваивает сразу, а избыток её превращается в гликоген (животный крахмал).

Гликоген — полисахарид. Его макромолекулы имеют строение, подобное строению разветвлённых макромолекул крахмала, но ещё более разветвлены и имеют большую относительную молекулярную массу. Гликоген накапливается в печени и мышцах. В организме человека и животных он

служит резервным питательным веществом, которое по мере необходимости гидролизует до глюкозы.

Растительные (целлюлозные) волокна, которые поступают с пищей, организмом вообще не усваиваются, но способствуют передвижению пищи по желудочно-кишечному тракту.

Человеку нужны не только органические (белки, жиры, углеводы, витамины), но и **неорганические соединения**. В первую очередь это ионы натрия, калия, кальция и магния, а также хлорид-ионы. Неорганические вещества входят в состав внутри- и межклеточной жидкостей, а кальций ещё и в состав костей. В меньших количествах человеку нужны микроэлементы — железо, кобальт, цинк, марганец, медь и др. Они входят в состав ферментов. Хотя их нужно очень мало (миллиграммы и даже менее в сутки), но без них здоровье ухудшается.

Пищевые продукты обычно содержат все необходимые компоненты, но в разных соотношениях. Так, мясо и рыба содержат преимущественно белки и жиры, мучные продукты — углеводы, овощи и фрукты — углеводы, витамины и целлюлозные волокна.

Итак, человек получает с пищей белки, жиры, углеводы, витамины, минеральные соли, пищевые волокна.

Из жизненного опыта вы знаете, что во многие пищевые продукты добавляют различные вещества — **пищевые добавки**. Одни из них придают пище более привлекательный вид, другие — приятный запах, третьи — вкус, четвёртые сохраняют продукты, препятствуют их окислению. Пищевые добавки сокращённо обозначают заглавной буквой «Е», которую сопровождает трёх- или четырёхзначное число, обозначающее группу пищевых добавок. Например, *усилители вкуса и аромата* кодируют номерами E600—E699, *консерванты*, увеличивающие срок хранения продуктов, — номерами E200—E299.

Так, в качестве усилителей вкуса и запаха в колбасные изделия, например, добавляют глутаминовую кислоту (пищевая добавка E620) и её соль — глутамат натрия (пищевая добавка E621). Они имитируют вкус и запах мяса. Молочная кислота (E270) как консервант, натуральное антисептическое средство обеспечивает сохранность продуктов, препятствуя их брожению и прекращая рост и развитие болезнетворных бактерий.

Многие вещества, предложенные к использованию в качестве пищевых добавок, оказались вредными для организма (например, консервант формальдегид E240, краситель цитрусовый красный E121). Они запрещены к использованию в большинстве стран и Российской Федерации. В нашей стране разрешено около 250 наименований пищевых добавок.

Сейчас многие считают, что абсолютно все пищевые добавки приносят только вред. На самом деле они имеют свои плюсы и минусы, а некоторые из них являются полезными для организма. Преимущество пищевых добавок заключается в том, что они способствуют более длительному хранению продуктов, придают им «вкусный» вид, делают их намного аппетитнее. К главным недостаткам относится возможное отрицательное влияние некоторых добавок на организм.

Для каждой пищевой добавки, как правило, определена допустимая суточная доза потребления (в миллиграммах на килограмм тела), её превышение приводит к негативным последствиям, поэтому употребление их определяется дозой: малые дозы приносят пользу, а большие — вред.

По мере развития методов анализа и появления новых данных государственные нормативы, регулирующие использование различных пищевых добавок, могут пересматриваться. Следует также иметь в виду, что добавки, безвредные для одного человека, могут оказать сильное вредное воздействие на другого, поэтому врачи рекомендуют по возможности оградить от пищевых добавок детей, пожилых людей и страдающих аллергией.

ВРЕДНЫЕ ПРИВЫЧКИ

Здоровый образ жизни подразумевает не только здоровое питание, но и неприятие вредных привычек: курения, употребления алкоголя, наркотиков.

Несмотря на то что никотиновая кислота жизненно важный для человека витамин РР, **никотин**, из которого она была впервые получена, является чрезвычайно **ядовитым веществом**. Никотин может попасть в организм при курении. Установлено, что при курении табака образуется несколько тысяч органических соединений, которые через лёгкие поступают в кровь. Горение табака происходит при температуре около 800 °С, при этом не только никотин превращается в пар, но и образуются такие ядовитые вещества, как бензол, толуол, бензопирен, нитрозамины и др. Среди веществ, содержащихся в табачном дыме, многие канцерогенны.

Никотин вызывает расстройство нервной системы, стенокардию, нарушает регуляцию кровеносных сосудов, что ведёт к повышению артериального давления, ухудшает зрение и половую функцию. Симптомы отравления никотином — судороги, тошнота, рвота, усиленное сердцебиение. Особенно страдают от никотина дети курящих матерей. Смертельная доза около 0,4 г (в одной сигарете, в зависимости от марки и типа, обычно содержится 0,1–1,0 мг никотина).

Разнообразные спиртные напитки содержат **этанол**. Следует знать, что этанол — **ядовитое наркотическое вещество**. Употребление алкогольных напитков притупляет чувства, ослабляет функции мозга и мышечной

системы, замедляет психологические и двигательные реакции, нарушает координацию движений. Эти последствия особенно опасны, если человек, находящийся в состоянии опьянения, должен быстро принимать решения и точно их выполнять, как, например, при управлении автомобилем. При частом употреблении спиртного появляется привыкание, пагубное пристрастие к нему и в конце концов тяжёлое заболевание — алкоголизм. Спиртом поражаются слизистые оболочки желудочно-кишечного тракта, что может вести к возникновению гастрита, язвенной болезни желудка и двенадцатиперстной кишки. В печени этанол под действием ферментов окисляется до ацетальдегида — очень ядовитого вещества, которое вызывает сильное отравление, сопровождающееся головокружением и рвотой. Систематическое употребление алкогольных напитков приводит к перерождению печени (в результате возникает цирроз), сокращению продолжительности жизни человека, деградации личности, возрастанию вероятности появления неполноценных детей.

Наркотические средства оказывают специфическое (стимулирующее, седативное, галлюциногенное и др.) действие на ЦНС, вызывают нечувствительность к боли. Немедицинское потребление таких веществ наносит непоправимый вред здоровью человека. Употребление наркотиков приводит к состоянию наркотического опьянения. Наркотики могут вызывать физическую и психологическую зависимость. Пристрастие к алкоголю, наркотикам приносит горе в семьи, разрушает их.



Лабораторный опыт 7

ДЕЙСТВИЕ ЭТАНОЛА НА ЖИВОЙ ОРГАНИЗМ

1. Воздействие этанола на печень. В пробирку налейте 5 см³ 70%-ного раствора этанола и опустите в него кусочек свежей куриной печёнки. Через 3–4 мин отметьте, какие изменения произошли с печенью. Обсудите вопросы:

1. Чем вызваны наблюдаемые вами изменения?
2. Какие заболевания печени вызывает алкоголь?

2. Воздействие спирта на репродуктивную систему. Возьмите три пробирки и налейте в них по 3–4 см³ раствора куриного белка (известно, что цитоплазма половых клеток содержит значительное количество белка). Раствор в одной пробирке оставьте для контроля, в другой — нагрейте до кипения, в третью пробирку добавьте 70%-ный раствор этанола. Отметьте происходящие в пробирках изменения. Затем во все три

пробирки добавьте по 2–3 см³ 10%-ного раствора гидроксида натрия и по 3 капли 1%-ного раствора сульфата меди(II) (биуретовая реакция). Сравните результаты. Обсудите вопрос: какие заболевания репродуктивной системы вызывает алкоголь?

3. Влияние алкоголя на зародышевые клетки. Проведение этого опыта требует определённого времени, поэтому рекомендуем поставить его под руководством учителя за три недели до урока.

В три стакана поместите по 30 семян пшеницы. В первом стакане семена смачивайте через день чистой водой, во втором и третьем — водой, содержащей этанол в небольшом количестве (10 и 20 капель на 100 мл).

Наблюдения записывайте в тетради в таблицу каждые семь суток в течение трёх недель.

Влияние алкоголя на зародышевые клетки

Состав жидкости для смачивания семян	Число проросших семян через		
	1 неделю	2 недели	3 недели

Сформулируйте вывод: как влияет концентрация этанола на прорастание семян? Результаты эксперимента сообщите на соответствующем уроке.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Зачем человеку нужны белки, жиры, углеводы? Может ли человек обойтись без жиров, заменив их белками и углеводами? Без углеводов, заменив их белками и жирами? Без белков, заменив их жирами и углеводами?
2. Почему варёное мясо легче жевать, чем сырое? Почему кисломолочные продукты хранятся дольше, чем молоко?
3. Сыр содержит не более 42% влаги, творог — около 63%. Какой из этих продуктов может дольше храниться? Почему?
4. Какие вам известны добавки в продукты питания? Приведите примеры соединений, которые могут придавать продуктам определённый запах, вкус. Какие вещества называют консервантами? Приведите примеры.
5. Ознакомьтесь с фрагментом выпуска программы «Время» от 4 мая 2019 г. Корреспондент: «Одна из главных причин ожирения — неконтролируемое потребление сахара. Его добавляют в 80% продуктов. Но чтобы скрыть это, производители часто кормят нас ложью. Например, на этикетке диетических хлопьев сахара нет, но есть хлебопекарная мука высшего сорта».

Работник супермаркета: «Что такое мука хлебопекарная высшего сорта? Да это тот же сахар по сути! Действует на организм почти так же, как сахар».

Прокомментируйте сюжет, используя приобретённые знания.

6. Как обнаружить крахмал в продуктах питания? Проведите домашний эксперимент «Обнаружение крахмала в белом и чёрном хлебе, муке, сыром и варёном картофеле». Результаты представьте в виде таблицы.

- *

7. Проанализируйте этикетки с некоторых продуктов питания, используемых в вашей семье. Укажите, какую информацию они содержат. Обратите внимание на: а) срок годности продукта; б) ингредиенты, из которых он изготовлен. Содержатся ли в них пищевые добавки? Какие? Найдите в Интернете информацию об их составе и влиянии на организм человека. Позволяет ли вам состояние здоровья принимать подобные продукты питания? Учтите, что арахис и яичный белок часто вызывают аллергию, а больным диабетом рекомендуют использовать в пищу продукты, не содержащие сахар (его заменяют, например, фруктозой).
8. **Проект.** Недобросовестные производители порой добавляют в мёд крахмал, муку и даже мел. Объединившись с одноклассниками, разработайте проект «Способы определения фальсификации мёда». Обязательно включите в него экспериментальную часть. Итогом вашей работы должна стать памятка по выявлению подделки мёда.
9. **Проект.** Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, разработайте групповой межпредметный (химия, биология) проект по теме «Влияние никотина (алкоголя, наркотических веществ) на организм человека». Результаты представьте в виде кратко написанной популярной брошюры. Проведите на уроке обсуждение темы «Алкоголизм и наркомания — проблемы социальные».
10. **Проект.** Подготовьте сводную таблицу «Пищевые добавки». Внесите в неё обозначения, названия веществ, их воздействие на организм. Подготовьте также краткую памятку для своих одноклассников, включающую список нежелательных пищевых добавок.

§ 56

ФЕРМЕНТЫ. ВИТАМИНЫ

ФЕРМЕНТЫ

Практически все биохимические реакции, происходящие в живых организмах, являются каталитическими. Организмы получают в качестве источников энергии и строительного материала относительно устойчивые в химическом отношении вещества, поэтому в клетках осуществляются два хорошо сбалансированных процесса:

- ♦ расщепление пищевых белков, углеводов и жиров;
- ♦ синтез из образующегося строительного материала соединений, необходимых данному организму.

Оба процесса невозможны один без другого.

Как расщепление, так и синтез органических веществ в клетке протекают в мягких условиях: при невысокой температуре, нормальном давлении, в разбавленных растворах, в среде, близкой к нейтральной, и т.п. Чтобы биохимические реакции происходили при этих условиях с необходимой (часто очень большой) скоростью, требуются катализаторы, в качестве которых и выступают *ферменты*.

Ферменты (энзимы) — это белки, выполняющие роль биологических катализаторов.

Ферменты, как и другие катализаторы, подчиняются общим закономерностям катализа:

- ♦ не изменяют направления реакций;
- ♦ не смещают равновесие, но ускоряют его достижение;
- ♦ не расходуются в ходе химического превращения;
- ♦ снижают энергию активации реакции.

От небиологических катализаторов ферменты отличаются более высокой каталитической активностью и специфичностью действия. Фермент катализирует определённую реакцию или группу определённых реакций.

Для ферментов характерна высокая чувствительность к изменению внешних условий: температуры, pH, состава среды и т.п. Они обычно действуют при температуре организма. При более низкой температуре их активность ослабевает. При сильном нагревании ферменты как белковые вещества свёртываются (денатурируются) и теряют активность. Каталитическое действие они проявляют при определённом значении pH. Например, пепсин, содержащийся в желудочном соке, активен в сильноокислотной среде ($\text{pH} = 1,7$), а фермент слюны амилаза — в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} = 6,8$).

В зависимости от характера катализируемых реакций ферменты делят на шесть классов:

- ♦ **оксидоредуктазы** (катализируют окислительно-восстановительные реакции);
- ♦ **трансферазы** (катализируют перенос атомов или групп атомов от одной молекулы к другой);
- ♦ **гидролазы** (катализируют реакции гидролиза);
- ♦ **лиазы** (катализируют расщепление связей C—C, C—O, C—N, C—S, C—Г);
- ♦ **изомеразы** (катализируют реакции изомеризации);
- ♦ **лигазы** (катализируют присоединение молекул друг к другу).

Ферментативные процессы издавна применяют в пищевой и лёгкой промышленности (изготовление сыров, чая, табака, обработка кож и др.), в виноделии, пивоварении и других отраслях производства. Ферменты регулируют также процессы, протекающие в тесте при выпечке хлеба. Они используются в медицине для лечения некоторых заболеваний, например фермент плазмин — для лечения тромбозов сосудов, пепсин — при желудочных заболеваниях, рибонуклеаза — для борьбы с некоторыми вирусными инфекциями. В аналитической химии используют ферментативные методы анализа. Очистку сточных вод также осуществляют микробиологическим путём.

ВИТАМИНЫ

Известно, что потребности организма не ограничиваются белками, жирами, углеводами и солями. Организму необходимы ещё микроскопические количества так называемых витаминов.

Ещё в 1880 г. русский исследователь Н.И. Лунин провёл опыт. Он раскормил мышей в две клетки и одних кормил натуральным молоком, других же — искусственным молоком, приготовленным из очищенных веществ, входящих в состав натурального молока, — казеина, жира, молочного сахара и солей. В первой клетке мыши чувствовали себя прекрасно, во второй — гибли одна за другой. Из опыта следовало, что в натуральном молоке присутствуют в ничтожном количестве какие-то неизвестные вещества, крайне необходимые для жизни. Эти данные были подтверждены многими учёными. В 1912 г. польский учёный К. Функ назвал такие вещества витаминами (от лат. *vita* — жизнь), а заболевания, вызванные отсутствием витаминов, — **авитаминозами**.

Витамины — низкомолекулярные органические соединения различной химической природы, необходимые для осуществления жизненно важных биохимических и физиологических процессов в живых организмах.

Витамины требуются организму в небольших количествах по сравнению с основными питательными веществами. Суточная потребность человека в том или ином витамине выражается миллиграммами или даже долями миллиграмма. Однако при их отсутствии развиваются тяжёлые заболевания, вызванные авитаминозами: цинга, пеллагра, рахит, куриная слепота, полиневрит и др.

Более распространённый характер имеет витаминная недостаточность — **гиповитаминоз**. Если вы заболели ангиной, постоянно устаёте, у вас плохое настроение, понижена работоспособность, ослаб иммунитет, то налицо дефицит витаминов.

Поскольку организм человека и животных некоторые витамины не синтезирует вообще, а другие синтезирует в недостаточном количестве, то они *обязательно* должны поступать в готовом виде с пищей. Первоисточ-

ником витаминов являются растения. Человек получает витамины или непосредственно с растительной пищей, или косвенно — через продукты животного происхождения, в которых витамины были накоплены из растительных материалов во время жизни животных.

Как правило, витамины не токсичны, но приём их в дозах, превышающих рекомендуемые нормы в несколько раз, вызывает расстройства (отравления), называемые **гипервитаминозами**. Особенно опасны в этом отношении витамины А и D.

Обычно витамины обозначают буквами латинского алфавита: А, В, С и т.д. — или присваивают им наименование, указывающее на их биологическую роль. Так, витамин Е называют токоферолом (от греч. *токос* — деторождение, *феро* — несущий). Каждый витамин стимулирует деятельность ферментов, катализирующих строго определённые химические превращения в организмах.

Витамины делят на два класса: *растворимые в воде* и *растворимые в жирах* (табл. 21).

Таблица 21

Важнейшие витамины и их биологическое действие

Витамин	Биологическое действие
Водорастворимые витамины	
Аскорбиновая кислота, витамин С	Антиоксидант. Стимулирует действие ферментов, катализирующих окислительно-восстановительные процессы в живой клетке. Недостаток этого витамина вызывает заболевание цингой
Пиридоксин, витамин В ₆	Участвует в синтезе аминокислот, жирных кислот и обмене жиров
Биотин, витамин Н	Входит в состав ферментов, способствующих клеточному делению. Недостаток этого витамина вызывает замедление роста, поражение кожных покровов, выпадение волос
Фолиевая кислота, витамин В ₁₂	Участвует в синтезе пуриновых и пиримидиновых оснований, нуклеиновых кислот. Недостаток его вызывает нарушение роста, анемию
Тиамин, витамин В ₁	Необходим для нормальной деятельности нервной системы. Недостаток витамина вызывает полиневрит
Жирорастворимые витамины	
Ретинол, витамин А	Необходим для роста и развития организма, участвует в зрительном процессе. Недостаток этого витамина ведёт к слепоте, похудению

Витамин	Биологическое действие
Кальциферол, витамин D ₂	Влияет на активность ферментов, регулирующих обмен фосфора и кальция в растущем организме. Недостаток его вызывает заболевание рахитом
Токоферол, витамин Е	Природный антиоксидант. Препятствует окислению ненасыщенных веществ, таких как ненасыщенные жирные кислоты. Недостаток его вызывает нарушения в функции размножения

Для человеческого организма важны все витамины, но особое место по своей значимости для здоровья миллионов людей занимает *витамин С (аскорбиновая кислота)*. Прежде всего этот витамин является *антиоксидантом* и в сочетании с другими антиоксидантами, например витаминами Е и А, защищает наш организм от оксидантов — соединений, разрушающих клетки. Этим свойством витамина С объясняется его положительное действие при многих заболеваниях.

Недостаток витамина С вызывает цингу. В прошлом это заболевание начиналось в любых условиях, когда люди не могли полноценно питаться, т.е. включать в рацион свежие фрукты, овощи, зелень. Цинга была постоянным спутником морских путешественников, обычным явлением во время войн и в армиях, и среди мирных жителей. Витамин С необходим для синтеза *коллагена* — белка, который образует соединительную ткань в нашем организме. Эта ткань удерживает зубы в дёснах, связывает друг с другом органы, укрепляет кровеносные сосуды. Если перестать употреблять продукты, содержащие витамин С, то очень скоро зубы начнут расшатываться, дёсны распухнут и будут кровоточить, кожа станет неприятно сухой, на ней появятся кровоизлияния.

Ежедневный приём 200–250 мг витамина С в период эпидемии гриппа снижает вероятность заболевания. Кроме того, люди, дополнительно принимающие витамин С, меньше подвержены риску возникновения сердечных и онкологических заболеваний, гипертонической болезни.

Организм человека не синтезирует витамин С, поэтому на вашем столе постоянно должны быть свежие овощи, фрукты, зелень — единственный источник витамина С.

Аскорбиновую кислоту и её натриевую, калийную и кальциевую соли применяют в пищевой промышленности в качестве пищевых добавок — антиоксидантов, предотвращающих окисление продукта. Антиоксидантом является и витамин Е. Он также зарегистрирован в качестве пищевой добавки.

Содержание витаминов в ряде продуктов (овощи, фрукты, молоко и др.) подвержено резким сезонным колебаниям, а в некоторых продуктах (белый хлеб, макароны) их очень мало или они совсем отсутствуют (маргарин, сахар). В связи с этим зимой и ранней весной необходимы витаминизация пищевых продуктов и употребление витаминов. Витамины применяют и в животноводстве для повышения продуктивности скота.

В промышленности одни витамины (А, В, С, РР и др.) получают синтетическим путём, другие выделяют из природных источников: D₂ и А — из рыбьих жиров, Е — из растительных жиров, С — из плодов шиповника.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните ферменты и витамины.
2. Используя знания по химии и биологии, подготовьте сообщения по темам: «Ферменты в организме человека», «Использование ферментов на производстве».
3. Охарактеризуйте понятия: гиповитаминоз, авитаминоз и гипервитаминоз.
4. С какой пищей желательно употреблять витамин А, чтобы он лучше усваивался? Почему?

§ 57

ГОРМОНЫ. ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

ГОРМОНЫ

Гормоны — органические вещества, вырабатываемые железами внутренней секреции и являющиеся регуляторами важнейших функций организма человека и животных: обмена веществ, роста, полового развития, размножения и т.д.

Подобно витаминам и ферментам, гормоны в очень небольших концентрациях проявляют чрезвычайно высокую физиологическую активность. Недостаток и избыток гормонов вызывает тяжёлые заболевания.

В отличие от витаминов гормоны не поступают в организм извне, поэтому потребность в том или другом гормоне у человека и животного может возникнуть лишь в случае нарушения нормальной деятельности соответствующей железы.

Гормоны широко используют в современной медицине как лекарственные препараты, многие из них для этих целей получают синтетически.

По химической природе гормоны классифицируют на три группы.

Стероидные гормоны (стероиды) — производные тетрациклической структуры (т.е. содержат циклы из четырёх атомов углерода). Они выраба-

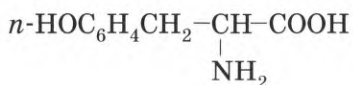
тываются корой надпочечников и половыми железами. Стероидные гормоны регулируют рост организма и процессы его старения, влияют на функции размножения и многие другие стороны жизнедеятельности. Например, кортизон — один из 20 гормонов, вырабатываемых корой надпочечников. Он регулирует обмен углеводов, применяется при лечении многих тяжёлых болезней (ревматизм, бронхиальная астма, воспалительные процессы, аллергические заболевания).

Пептидные и белковые гормоны вырабатываются поджелудочной железой (инсулин, глюкагон) и гипофизом (соматотропин — гормон роста, окситоцин, вазопрессин, тиреотропин).

Инсулин построен, как вам известно, из 51 остатка молекул аминокислот, регулирует обмен углеводов (содержание сахара в крови). Глюкагон построен из 29 остатков аминокислот, повышает концентрацию сахара в крови.

Пептидные и белковые гормоны применяют при диабете (инсулин), заболеваниях щитовидной железы (тиреотропин), для усиления лактации (пролактин) и стимуляции родовой деятельности (окситоцин).

Гормоны — **производные аминокислоты тирозина**



вырабатываются щитовидной железой (тироксин) и мозговым веществом надпочечников (адреналин и норадреналин). Тироксин усиливает все виды обмена веществ. Адреналин повышает кровяное давление, учащает ритм сердечных сокращений.

Производные тирозина применяют при шоке, внезапной остановке сердца, падении кровяного давления.

Одни гормоны осуществляют срочную регуляцию обмена веществ (адреналин, окситоцин), другие действуют медленно (соматотропин, половые гормоны). Гормональная регуляция находится под контролем центральной нервной системы.

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Лекарственные вещества (препараты) — соединения, применяемые для лечения или предупреждения заболеваний.

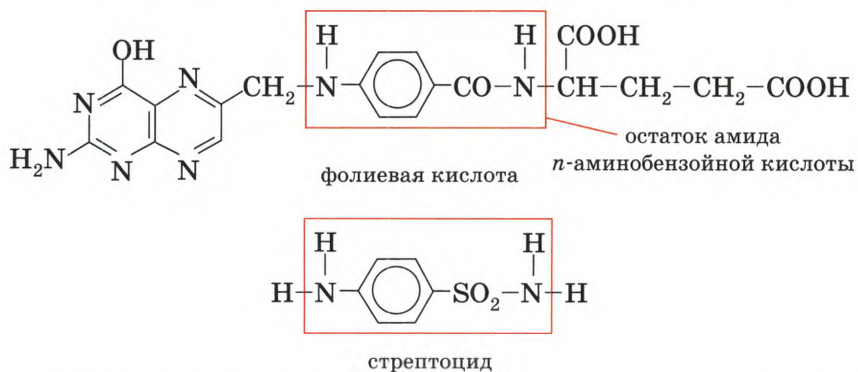
С некоторыми из них вы уже знакомы: нитроглицерин (с. 177), аспирин, салол (с. 233), глутаминовая кислота, гистидин, анестезин, новокаин, *n*-аминосалициловая кислота (с. 269). Часто одно и то же заболевание лечат многими лекарствами.

Лекарственные средства начали применять ещё в глубокой древности. В ту пору люди использовали для лечения болезней растения в разных видах (настойки, отвары и др.), высушенных насекомых, органы животных. С развитием научных знаний из природных источников были получены индивидуальные, достаточно чистые вещества, отличающиеся постоянством действия, поддающиеся определённой дозировке и удобные для употребления. Так, были получены широко применяемые *алкалоиды, гормоны, витамины* и др. В современной медицине наряду с природными соединениями широко применяют и синтетические лекарственные препараты.

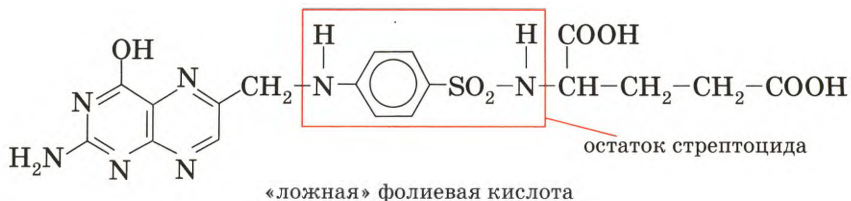
Первые синтетические лекарственные вещества появились в последней четверти XIX в. Например, в 1887 г. было получено жаропонижающее средство фенацетин, в 1896 г. — пирамидон, в начале XX в. — веронал и т.д. Химики-органики в содружестве с медиками, микробиологами и фармацевтами получали целые группы новых синтетических препаратов, которые не имеют себе подобных среди природных веществ.

Были начаты экспериментальные исследования механизма действия лекарств, например белого стрептоцида, на бактерию. Оказывается, бактерии и другие микроорганизмы, как и люди, нуждаются в витаминах. Таким витамином для них служит фолиевая кислота, содержащая остаток *n*-аминобензойной кислоты. Без фолиевой кислоты бактерии размножаться не могут.

Сравните строение молекул фолиевой кислоты и белого стрептоцида:



Обратите внимание, как похожи выделенные фрагменты этих молекул по химическому строению. Но только похожи! При приёме лекарства — белого стрептоцида — его молекула вытесняет из фолиевой кислоты *n*-аминобензойную кислоту и *подменяет* её. В результате вместо фолиевой кислоты образуется «ложная» разновидность, которая для бактерий уже не является фактором размножения:



Развитие бактерий в организме прекращается.

Сегодня медицина располагает огромным количеством разнообразных лекарственных средств.

Лекарственные средства обычно классифицируют по характеру действия, оказываемого на организм. Одни лекарственные препараты обладают противомикробным действием (например, сульфаниламидные препараты: фталазол, сульфадимезин, сульфадиметоксин) и излечивают ангины, воспаление лёгких, скарлатину и другие инфекционные заболевания. Другие помогают снять боль (аспирин, анальгин). Существуют лекарства, которые воздействуют на сердце и кровеносные сосуды (нитроглицерин, анаприлин, дибазол). Получены антигистаминные (для лечения аллергических заболеваний), противоопухолевые (для лечения злокачественных новообразований) и психофармакологические (влияющие на психическое состояние человека) препараты.

Лекарственные препараты делят также на *причинные* и *симптоматические*. Первые действуют непосредственно на причину болезни и устраняют её, например акрихин, поражающий возбудителя малярии, или сердечные препараты, возвращающие больной сердечной мышце нормальную силу. Препараты второй группы, не устраняя причины заболевания, уничтожают лишь вызванные им отклонения от нормы. Это, например, аспирин, снижающий температуру, или анальгин, устраняющий невралгическую боль, и т.п.

В связи с тем что лекарственные препараты независимо от характера их действия *чужды и токсичны для организма*, очень важна их правильная дозировка.

Необходимо правильно использовать лекарственные препараты. Так, известно, что принятие аспирина способствует разжижению крови. Но для одного человека с густой кровью и склонностью к образованию тромбов — это спасение, а для другого, с нарушенным процессом свёртываемости крови, — большая опасность: применение этого препарата может привести к летальному исходу. Пользоваться лекарственными препаратами следует только по назначению и под наблюдением врача.

Число лекарственных средств огромно, мы остановимся на часто применяемых в медицинской практике различных сульфаниламидных препаратах.

Выбор препарата зависит от его фармакологических особенностей, а также от природы возбудителя болезни и течения заболевания. Существенное значение имеют данные о распределении препарата по органам и тканям, всасываемости из желудочно-кишечного тракта, путях и скорости выведения из организма.

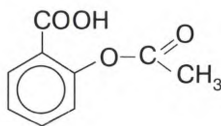
Так, установлено, что сульфадимезин, этазол и сульфадиметоксин относительно легко всасываются и быстро накапливаются в нужных для проявления бактериостатического действия концентрациях в крови и органах. Поэтому данные препараты применяют при лечении различных инфекционных заболеваний. Другие препараты, такие как фталазол, фтазин, плохо всасываются, относительно долго находятся в кишечнике в высоких концентрациях, поэтому они применяются главным образом при инфекционных заболеваниях желудочно-кишечного тракта.

Всасывание и скорость выведения из организма в значительной мере определяют дозу и частоту приёма лекарств. Так, сульфаниламидные препараты, задерживающиеся в организме в течение длительного периода времени, например сульфадиметоксин, достаточно применять лишь один раз в день. От химических свойств действующего вещества зависит и время приёма лекарственного препарата: до или после еды.

В практике лечения различных заболеваний обнаружилось явление *привыкания* (приспособливания) микроорганизмов к тому или иному препарату. Постепенно появляются новые поколения микроорганизмов, на которые привычное лекарство уже не действует, и болезнь всё труднее поддается лечению. Поэтому одним из направлений развития химико-фармацевтической промышленности является обновление лекарственных препаратов.

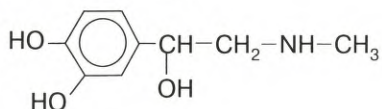
ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Сравните гормоны и витамины.
2. В состав растворимых таблеток Upsarin upsa входят гидрокарбонат натрия и аспирин (ацетилсалициловая кислота):



В холодной воде эти таблетки растворяются очень медленно, а в горячей наблюдается бурное «вскипание». Какие реакции происходят при растворении Upsarin upsra в холодной и горячей воде? Объясните различие в скорости образования углекислого газа.

3. Молекула адреналина имеет строение:



Опишите его физические свойства. В какие химические реакции может вступать это соединение?

- ★
- Используя дополнительные источники информации, подготовьте сообщения по одной из тем: «Исторический путь лекарственных средств», «Химия в борьбе с инфекционными заболеваниями», «Развитие химии лекарств».
 - Рассмотрите лекарственные препараты в вашей домашней аптечке. Укажите:
а) внешний вид препаратов (например: белые таблетки, жёлтый порошок, вязкая жидкость); б) наличие препаратов, с которыми вы познакомились при изучении курса органической химии, и их действие на организм; в) срок их годности; г) какие препараты можно приобретать и использовать без назначения врача (это указано на упаковке). Внутри каждой упаковки есть инструкция, где указаны механизм действия препарата, способ и дозы его применения, а также противопоказания к применению и вызываемые лекарством побочные эффекты. Внимательно прочитайте инструкции к препаратам, которые вы принимали при каком-либо заболевании. Почему лекарства необходимо применять строго в соответствии с инструкцией? Можно ли использовать лекарство, если его внешний вид не соответствует описанию в инструкции?

Химия и энергетика.

Природные источники углеводов

История последних столетий — это борьба за источники природных углеводов. И это неслучайно: в структуре мирового энергетического спроса доля углеводов на сегодняшний день остаётся преобладающей. Они обеспечивают 86% всего потребления первичной энергии. Основными источниками углеводов являются **нефть, природный и попутный нефтяной газы и каменный уголь.**

§ 58

ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗЫ. НЕФТЬ

ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗЫ

Природный газ — смесь газов, основным компонентом которой является метан (от 75 до 98% в зависимости от месторождения), остальное приходится на долю этана, пропана, бутана и небольшого количества примесей — азота, оксида углерода(IV), сероводорода и паров воды. Природный газ образует самостоятельные месторождения.

При сгорании природного газа выделяется много теплоты, поэтому до 90% его расходуется в качестве топлива (на теплоэлектростанциях, промышленных предприятиях). Остальные 10% используют как сырьё для химической промышленности: при получении водорода, этилена, ацетилена, сажи, различных пластмасс, медикаментов и других продуктов.

Попутный нефтяной газ — это тоже природный газ, но он встречается вместе с нефтью — находится над нефтью или растворён в ней под давлением. При извлечении нефти на поверхность давление падает, и растворимость газа уменьшается, в результате этого он выделяется из нефти.

Попутный газ содержит меньше метана (30–50%), но больше его гомологов: этана, пропана, бутана и других углеводов. Кроме того, в нём присутствуют те же примеси, что и в природном газе.

На газоперерабатывающих заводах попутный газ разделяют на фракции:

- ♦ **газовый бензин**, содержащий легколетучие углеводороды; его добавляют к бензину для улучшения запуска двигателя;

- ♦ **пропан-бутановая смесь** (сжиженный газ); применяется как бытовое топливо;

♦ **сухой газ**, по составу сходный с природным газом; его используют для получения ацетилен, водорода, этилена и других веществ, из которых, в свою очередь, производят каучуки, пластмассы, спирты, органические кислоты и т.д.

СВОЙСТВА И СОСТАВ НЕФТИ

Нефть — маслянистая жидкость от жёлтого или светло-бурого до чёрного цвета с характерным запахом. Она легче воды и в ней практически не растворима. Нефть представляет собой смесь примерно 150 углеводородов с примесями других веществ, поэтому у неё нет определённой температуры кипения.

В зависимости от месторождения нефть имеет различный состав. Так, бакинская нефть богата циклоалканами (до 90%), в грозненской нефти преобладают предельные углеводороды, а в уральской — ароматические. Наиболее часто встречаются нефти смешанного состава. По плотности различают лёгкую и тяжёлую нефть.

В настоящее время в мире добывается около 4,5 млрд т нефти в год. Большая часть её (90%) используется как сырьё для производства различных видов топлива и смазочных материалов. В то же время нефть — ценное сырьё для химической промышленности. Из веществ, выделяемых из нефти, получают синтетические каучуки, пластмассы, взрывчатые вещества, лекарственные препараты, синтетические волокна и многое другое. Поэтому можно сказать, что экономика государств зависит от нефти больше, чем от любого другого продукта.

Нефть, добываемую из земных недр, называют *сырой*. В сыром виде нефть не применяют, её подвергают переработке.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ

Первичная переработка

Первичная переработка нефти основана на *физических* процессах. Сырую нефть очищают от газов, воды и механических примесей (песок, глина, минеральные соли и т.п.). Затем нефть подвергают фракционной перегонке.

Перегонка (ректификация) — процесс разделения смесей на отдельные компоненты, или фракции, на основании различия их температур кипения.

В состав нефти входят углеводороды, многие из которых имеют близкие температуры кипения, поэтому при перегонке (рис. 79) получают не индивидуальные вещества, а фракции с определёнными интервалами температур кипения.

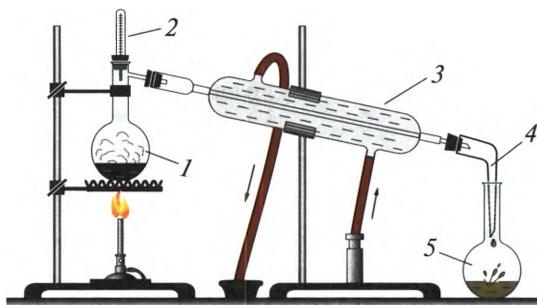


Рис. 79. Схема лабораторной установки для перегонки нефти:
1 — колба с нефтью; 2 — термометр; 3 — водяной холодильник;
4 — алонж; 5 — приёмник

В промышленности перегонку осуществляют на установках непрерывного действия в *ректификационных колоннах* (рис. 80). Колонна представляет собой стальной цилиндрический аппарат высотой 50–60 м, диаметром до 3 м. Внутри цилиндра на некотором расстоянии друг от друга располагаются горизонтальные перегородки с отверстиями — тарелки (рис. 81). Предварительно нагретая до 300–350 °С нефть подаётся в нижнюю часть ректификационной колонны. Пары нефти через отверстия в тарелках поднимаются вверх, при этом они постепенно охлаждаются и сжижаются на тех или иных тарелках в зависимости от температуры кипения. Менее летучие углеводороды конденсируются уже на первых тарелках, наиболее легколетучие поднимаются до самого верха колонны и сжижаются на самых верхних тарелках.



Рис. 80. Ректификационная колонна

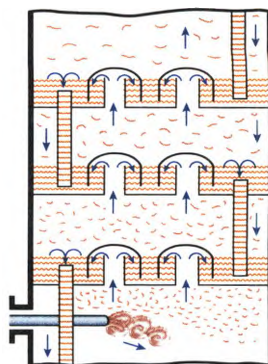


Рис. 81. Схема строения ректификационной колонны

При перегонке выделяют несколько фракций нефтепродуктов.

Газовая фракция (температура кипения до 40 °С) содержит нормальные и разветвлённые алканы C_1H_4 – C_4H_{10} . Раньше эти газы сжигали факельным способом. В настоящее время их стремятся улавливать и использовать как топливо и химическое сырьё.

Бензиновая фракция (температура кипения 40–200 °С) содержит углеводороды C_5H_{12} – $\text{C}_{11}\text{H}_{24}$. При повторной перегонке из смеси выделяют лёгкие нефтепродукты, кипящие в более узких интервалах температур: *петролейный эфир* (40–70 °С), *авиационный* и *автомобильный бензин* (70–120 °С).

Лигроиновую фракцию (тяжёлый бензин, температура кипения 150–250 °С), содержащую углеводороды состава C_8H_{18} – $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$, применяют в качестве горючего для тракторов, тепловозов, грузовых автомобилей.

Керосиновая фракция (температура кипения 180–300 °С) включает углеводороды состава $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ – $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$. Её используют в качестве горючего для реактивных самолётов, ракет.

Газойль (температура кипения 270–350 °С) используется как дизельное топливо и в больших масштабах подвергается крекингу.

После отгонки указанных фракций, получивших название **светлых нефтепродуктов**, остаётся тёмная вязкая жидкость — **мазут**. Его используют как топливо в котельных установках, но основная масса его подвергается перегонке (ректификации) при низком давлении (под вакуумом). В этих условиях из мазута выделяют *соляровые масла* (из них получают дизельное топливо и смазочные масла), *вазелин* (основа для косметических средств и лекарств), *парафин* (применяют для производства свечей, в медицине). Остаток от перегонки мазута — **гудрон**, его применяют при производстве материалов для дорожного строительства (асфальт).

Фракционная перегонка нефти позволяет получить не более 20% бензиновой фракции. Однако важно не только количество бензина, но и его качество. Бензин должен обладать **детонационной стойкостью** (от фр. *detoner* — взрываться), которая зависит от строения молекул углеводородов, входящих в состав бензина.

Наименьшей стойкостью к детонации обладают предельные углеводороды неразветвлённого строения. Предельные углеводороды с разветвлённой цепью, а также непредельные и ароматические более устойчивы к детонации.

Количественно детонационную стойкость бензина характеризуют **октановым числом**. Чем больше это число, тем выше стойкость бензина к детонации. Детонационная стойкость гептана CH_3 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_2 – CH_3 ,

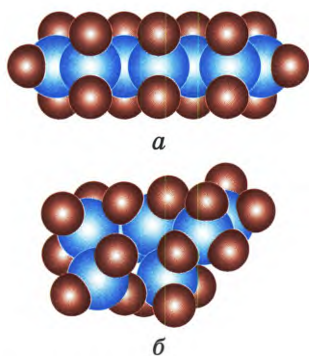
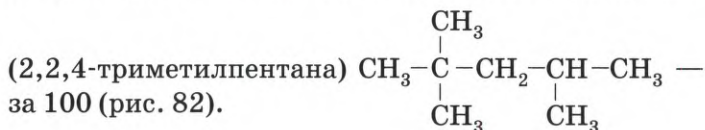


Рис. 82. Модели молекул:
а – гептана;
б – изооктана

который легко детонирует, условно принята за 0, а наиболее устойчивого к детонации изооктана



Октановое число бензина численно равно процентному содержанию изооктана в смеси с гептаном, при котором детонационная стойкость этой смеси и сравниваемого с ней бензина одинакова. Например, если октановое число бензина равно 95, то это означает, что он имеет такую же стойкость к детонации, как смесь из 95% изооктана и 5% гептана.

Бензин, получаемый фракционной перегонкой, содержит много углеводородов неразветвлённого строения, поэтому у него низкое октановое число (50–60). В связи с высокими темпами развития автомобильного и авиационного транспорта возникла необходимость в дополнительном производстве бензина с более высоким октановым числом.

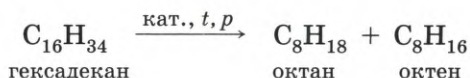
Вторичная переработка нефти

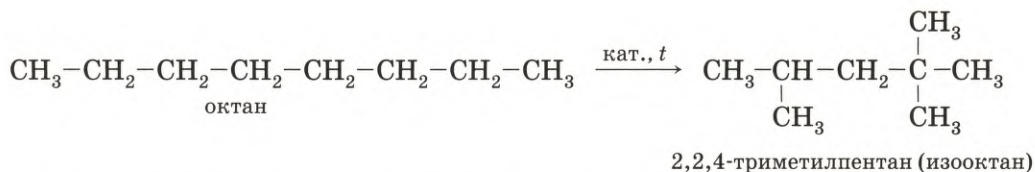
Для увеличения выхода высококачественных бензиновых фракций были разработаны химические способы переработки нефтепродуктов.

Вторичная переработка нефти основана на *химических* процессах. *Исходным сырьём* при вторичной переработке являются высококипящие нефтяные фракции: керосин, газойль, мазут.

Крекинг нефтепродуктов. Одним из первых способов химической переработки был крекинг. Промышленный крекинг предложен в 1891 г. русским инженером В.Г. Шуховым. Вам известно (с. 62), что сущность крекинга заключается в расщеплении крупных молекул углеводородов на более мелкие и что в зависимости от условий различают крекинг термический и каталитический.

В настоящее время наиболее распространён каталитический крекинг. Он сопровождается не только расщеплением молекул углеводородов, но и их *изомеризацией*, приводящей к получению углеводородов разветвлённого строения:

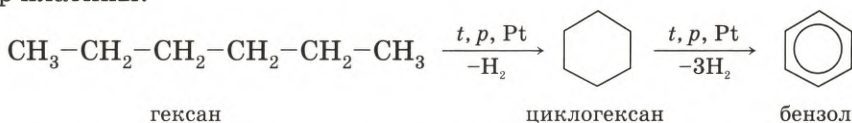




При каталитическом крекинге образуется также небольшое количество ароматических углеводородов. Вследствие этого бензин каталитического крекинга обладает большей детонационной стойкостью (октановое число около 90).

Следовательно, использование крекинг-процесса не только повышает выход бензина (до 65–75% в расчёте на сырую нефть), но и позволяет получить бензин с более высоким октановым числом.

Риформинг (ароматизация). Это превращение алканов и циклоалканов в ароматические соединения. Этот процесс осуществляют путём нагревания бензина при повышенном давлении в присутствии катализатора, например платины:



Образовавшиеся ароматические углеводороды повышают октановое число бензина.

Риформинг применяют и для получения из бензиновых фракций ароматических углеводородов (бензол, толуол), которые являются сырьём для производства важнейших химических продуктов.

Пиролиз нефтепродуктов. Пиролиз протекает при нагревании нефтепродуктов до температуры 650–800 °С. В этих условиях основными продуктами реакции являются непредельные газообразные (этилен, ацетилен) и ароматические (бензол, толуол) углеводороды.

Итак, нефть — сырьё для производства не только топлива, но и многих органических веществ.

По мере возрастания масштабов добычи и переработки нефти большое значение приобретает *охрана окружающей среды* от загрязнений нефтью и нефтепродуктами. Нефтяное загрязнение особенно опасно для водоёмов. Источники загрязнения могут быть различными — утечка нефти при её транспортировке с помощью танкеров и по трубопроводам, поступление нефтепродуктов со сточными водами предприятий и др. Лёгкие фракции нефтепродуктов, растекаясь тонким слоем по поверхности воды, образуют плёнку, которая затрудняет газообмен. Тяжёлые масла оседают на дно во-

доёмов, вызывая токсическое поражение придонной фауны. Для уменьшения загрязнений вод нефтепродуктами создают танкеры с двойным дном и усовершенствованной конструкцией корпуса, строят очистные сооружения на нефтеперерабатывающих заводах и т.д.



Лабораторный опыт 8

ОЗНАКОМЛЕНИЕ С ОБРАЗЦАМИ ПРОДУКТОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ

Рассмотрите выданную вам коллекцию «Нефть и важнейшие продукты её переработки». Охарактеризуйте состав, свойства и области применения нефтепродуктов.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т 1.** При ректификации нефти образуются
- | | |
|--------------------------|------------|
| а) попутный нефтяной газ | г) вазелин |
| б) дизельное топливо | д) гудрон |
| в) ректификационные газы | е) керосин |
- Т 2.** Верны ли следующие суждения о каталитическом крекинге?
- А. Проводится в ректификационной колонне.
Б. Проводится с целью получения углеводородов с разветвлённой углеродной цепью.
- | | |
|-------------------|-------------------------|
| а) Верно только А | в) Оба суждения верны |
| б) Верно только Б | г) Оба суждения неверны |
- 3.** Почему перегонку мазута ведут при низком давлении, а не прибегают к повышению температуры?
- Т 4.** Высококачественный бензин получают при
- | |
|---|
| а) ректификации нефти |
| б) термическом крекинге нефтепродуктов |
| в) каталитическом крекинге нефтепродуктов |
| г) пиролизе нефтепродуктов |
- Ответ подтвердите соответствующим уравнением.
- Т 5.** Риформинг нефтепродуктов применяют для получения углеводородов
- | | |
|---------------|------------------|
| а) предельных | в) ароматических |
| б) диеновых | г) непредельных |
- Напишите уравнение этой реакции.
- 6.** Как практически можно отличить крекинг-бензин от ректификационного бензина? Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций.

7. Рассчитайте объём воздуха, необходимого для сгорания 240 г керосина, массовая доля углерода в котором 86%, а водорода 14%. Объёмная доля кислорода в воздухе составляет 21%.
8. Загрязнение окружающей среды нефтью приводит к гибели живых организмов. Какие известны способы очистки загрязнённых природных вод и почвы от нефтепродуктов?
- ★
9. Представьте себя директором завода по переработке нефти. Вам нужно в короткий срок организовать производство хлорбензола. Какое оборудование и сырьё вам надо дополнительно заказать?
10. На автозаправочной станции висит рекламный плакат: «Новое топливо. Чистый октан 100». Оцените химическую корректность данной рекламы.
11. Д.И. Менделеев выступал против использования нефти исключительно в качестве топлива. «Топить можно и ассигнациями», — говорил он. Поясните данную точку зрения. Согласны ли вы, человек XXI в., с этим высказыванием?
12. **Проект.** Изучите причины и экологические последствия нефтяного загрязнения воды или почвы в вашем регионе. Предложите план мероприятий по предотвращению (сокращению) загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.

§ 59

КОКСОХИМИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

Каменный уголь, так же как и природный газ и нефть, является источником энергии (топливо) и ценным химическим сырьём. Он относится к полезным ископаемым органического (растительного) происхождения. Кроме органических (горючих) веществ, являющихся основной составной частью каменного угля, в его состав входят вода, а также минеральные вещества, образующие при сжигании золу. Органическая масса представляет собой смесь высокомолекулярных циклических соединений. Они состоят в основном из углерода, водорода, кислорода и небольшого количества азота и серы.

Запасы каменного угля в природе значительно превышают запасы нефти. Из 3,5 трлн т органического топлива, которое можно извлечь из земных недр, 80% составляет уголь. В нашей стране находится половина всех мировых запасов угля.

Каменный уголь — важнейший вид сырья для химической промышленности. Одним из видов его переработки является коксование (сухая перегонка).

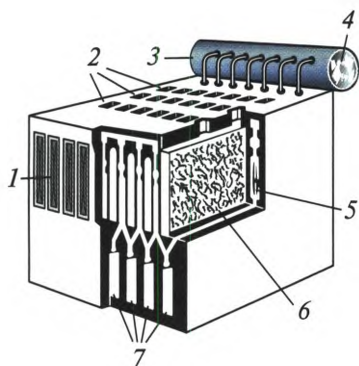


Рис. 83. Коксовая печь:

1 — камеры для коксования;
2 — загрузочные отверстия;
3 — газосборник;
4 — продукты конденсации;
5 — пламя; 6 — каменный уголь;
7 — регенераторы для нагрева газа и воздуха

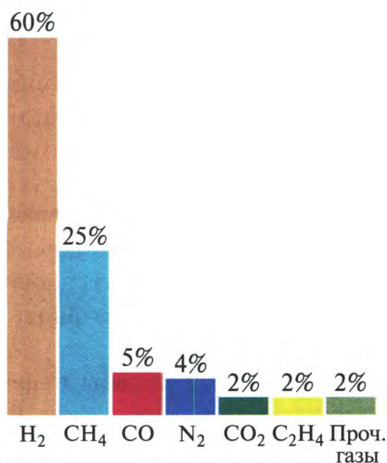


Рис. 84. Примерный состав коксового газа

Коксование — это процесс нагревания каменного угля до температуры порядка $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ без доступа воздуха.

Коксование угля проводят в коксовых печах (рис. 83), представляющих собой камеры, в верхней части которых находятся отверстия для загрузки угля. Камеры отделены друг от друга отопительными простенками, в которых сжигается предварительно подогретый в регенераторах газ. Регенераторы расположены под камерами. Процесс коксования длится около 14 ч при температуре $950\text{--}1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этих условиях происходит термическое разложение макромолекул, входящих в состав угля, при этом образуются кокс и низкомолекулярные, а потому летучие вещества.

Кокс состоит из практически чистого углерода. Его отправляют на металлургические заводы, где используют в качестве восстановителя при доменном производстве чугуна.

Летучие вещества при конденсации (охлаждении) образуют каменноугольную смолу, аммиачную воду и коксовый газ.

Каменноугольная смола содержит много различных органических соединений, из которых большая часть — ароматические. Для их выделения смолу подвергают фракционной перегонке (аналогичной перегонке нефти) и получают бензол, толуол, ксилол, нафталин, а также фенолы, азотсодержащие соединения и др. После перегонки смолы остаётся густая чёрная масса — *пек*, который используют в дорожном строительстве, для приготовления электродов и кровельных материалов.

Аммиачная вода содержит аммиак, соли аммония. Их извлекают и применяют в производстве удобрений.

Коксовый газ содержит аммиак, бензол, водород, метан, оксид углерода(II), этилен, азот и другие вещества (рис. 84). Пропуская

коксовый газ через раствор серной кислоты, получают сульфат аммония, который используют как удобрение. Бензол поглощают растворителем, а затем отгоняют из раствора.

После отделения аммиака и бензола в коксовом газе остаются преимущественно горючие вещества, поэтому его применяют в качестве топлива в промышленности. Кроме этого, из него выделяют водород для синтеза аммиака и других веществ.

Коксование каменного угля — периодический процесс: после выгрузки кокса в камеру загружается новая порция угля.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

- Т** 1. Основными продуктами коксования каменного угля являются
- пек, коксовый газ, аммиачная вода, бензол
 - кокс, каменноугольная смола, аммиак, водород
 - коксовый газ, пек, метан, бензол
 - аммиачная вода, каменноугольная смола, коксовый газ, кокс
2. Какие экологически опасные газы, кроме оксида углерода(IV), могут попасть в атмосферу при сжигании каменного угля? Составьте уравнения соответствующих реакций.
3. Как можно уменьшить загрязнение атмосферы продуктами сгорания углеводородного топлива?
4. Напишите структурные формулы некоторых веществ, входящих в состав каменноугольной смолы, и укажите, для получения каких соединений их используют.
5. Рассчитайте объём воздуха, содержащего 21% кислорода, необходимого для сжигания 1 м³ коксового газа, состав которого приведён на рис. 84.
- ***
6. Назовите известные вам международные вооружённые конфликты, которые вызваны борьбой за контроль над природными источниками углеводородов.
7. Приведите примеры мировых интеграционных групп стран, которые объединены на основе совместного использования природных источников углеводородов.
8. **Проект.** Используя дополнительные источники информации (популярную литературу по химии, Интернет), а также учебник географии (9 класс), разработайте проект «Роль альтернативных источников энергии в современной энергетике». Охарактеризуйте важнейшие альтернативные источники энергии и сравните их с традиционными по следующим параметрам: возобновляемость ресурсов, их распространённость, доступность и экологичность. Какую роль играют альтернативные источники энергии в решении глобальных проблем, стоящих перед человечеством, — экологических, энергетических, сырьевых? Работайте в группе, распределив обязанности. Результаты представьте в виде презентации.

Химия в промышленности. Производство полимеров

§ 60

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРЫ)

Высокомолекулярные соединения (полимеры) — это вещества, макромолекулы которых состоят из повторяющихся звеньев.

Относительная молекулярная масса полимеров может изменяться от нескольких тысяч до многих миллионов.

По происхождению и составу полимеры делят на две группы — неорганические и органические.

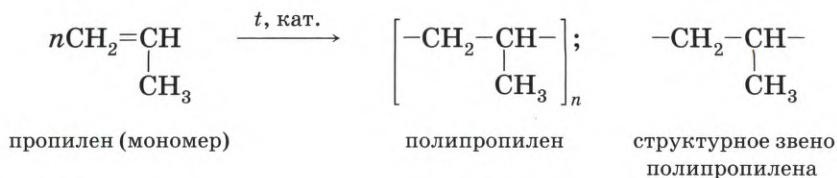
Неорганические полимеры широко распространены в природе — это графит, алмаз, кварц и другие силикаты.

Органические полимеры подразделяют на *природные* (крахмал, натуральный каучук, целлюлоза, белки) и *синтетические* (полиэтилен, капрон, синтетические каучуки).

Химической обработкой природных высокомолекулярных соединений получают искусственные полимеры — вискозу, ацетилцеллюлозу, нитроцеллюлозу и др.

СОСТАВ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Вам известно, что одно из свойств непредельных углеводородов — способность вступать в реакцию полимеризации:



Продуктом этой реакции является высокомолекулярное соединение — полимер (от греч. *polymerēs* — состоящий из многих частей).

Низкомолекулярное вещество, из которого получают полимер, называют **мономером**, а многократно повторяющиеся в макромолекуле группы атомов — **структурными (элементарными) звеньями**.

Число n в формуле полимера показывает, сколько молекул мономера соединяется в макромолекулу, его называют **степенью полимеризации**.

В процессе полимеризации образуются макромолекулы разной длины, поэтому степень полимеризации n — величина непостоянная. Обычно указывают некоторое среднее значение. Вследствие этого относительная молекулярная масса полимера также является его средней молекулярной массой:

$$M_r(\text{полимера}) = M_r(\text{структурного звена}) \cdot n.$$

СТРУКТУРА ПОЛИМЕРОВ

По строению макромолекул различают линейные, разветвлённые и пространственные (сетчатые) полимеры (рис. 85).

В *линейных* полимерах структурные звенья соединены в длинные цепи последовательно одно за другим (целлюлоза, полиэтилен, полипропилен, полистирол и др.).

Макромолекулы *разветвлённых полимеров* содержат ответвления от главной цепи (амилопектин в крахмале).

У *пространственных* полимеров линейные молекулы соединены («сшиты») друг с другом химическими связями (фенолоформальдегидные смолы, вулканизированный каучук — резина).

Полимеры могут иметь *кристаллическое* (упорядоченное) и *аморфное* (неупорядоченное) строение. Но поскольку макромолекулы велики, то в структуре кристаллических полимеров имеются участки аморфного строения.

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Свойства полимеров зависят от *молекулярной массы, состава и структуры макромолекул*.

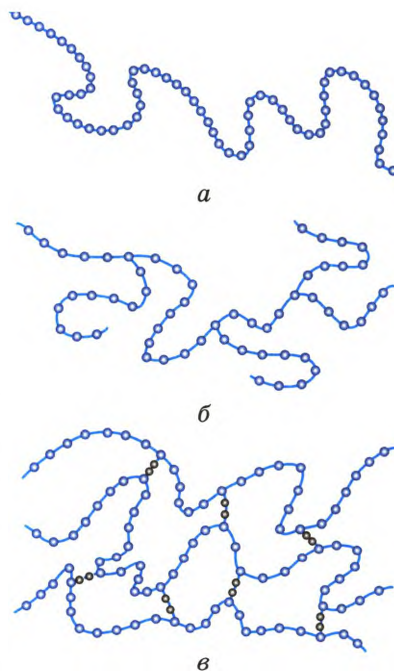
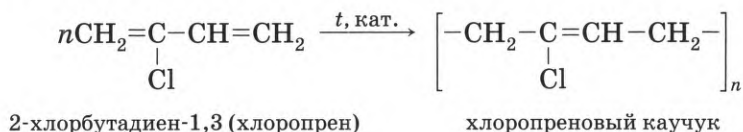


Рис. 85. Строение полимера:

- a — линейного;
- b — разветвлённого;
- c — пространственного

Высокая молекулярная масса обуславливает нелетучесть полимеров, их механическую прочность, определяет температурные пределы плавления. С повышением степени полимеризации уменьшается растворимость, изменяется агрегатное состояние полимера. Например, при $n < 20$ полиэтилен представляет собой жидкость, а при $n > 5000$ — твёрдое вещество, пригодное для получения литых изделий, труб и т.д. Введение в молекулы полимера атомов галогена (фтор, хлор) придаёт ему устойчивость к действию кислот и щелочей, негорючесть.

Так, если на основе бутадиенового каучука получают резину, которую используют в изделиях массового назначения (шины, защитные оболочки кабелей и проводов и т.д.), то полимеризацией 2-хлорбутадиена-1,3 (хлоропрена) получают хлоропреновый каучук:



Резина на его основе обладает бензо-, масло- и теплостойкостью, негорючестью.

Такие свойства, как растворимость, отношение к нагреванию и охлаждению, клеящая способность, зависят главным образом от структуры макромолекул.

Так, линейные полимеры эластичны, они растворяются в органических растворителях, образуя вязкие растворы, обладают термопластичными свойствами. **Термопластичные полимеры** при нагревании размягчаются, не претерпевая никаких химических изменений, и вновь затвердевают при охлаждении. Этот процесс обратим и может повторяться многократно.

Разветвлённые полимеры менее эластичны, некоторые из них обладают термореактивными свойствами. **Термореактивные полимеры** при нагревании сначала размягчаются, но вследствие возникновения межмолекулярных химических связей необратимо становятся неплавкими и нерастворимыми — образуются пространственные полимеры.

Пространственные полимеры с большим числом межмолекулярных связей характеризуются высокой твёрдостью, даже хрупкостью, механической прочностью, нерастворимостью, при нагревании они не размягчаются и не плавятся (эбонит, фенолоформальдегидные смолы).

По электрическим свойствам полимеры подразделяют на диэлектрики, полупроводники и электропроводящие материалы.

При *низкой температуре* (ниже -50°C) большинство полимеров становятся *хрупкими*.

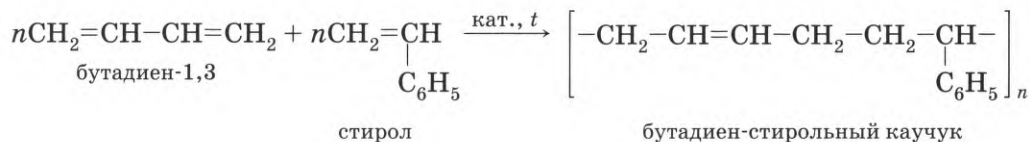
Под действием кислорода, сильного нагревания, солнечных лучей полимеры разрушаются. Этот процесс называют **деструкцией**.

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Высокомолекулярные соединения получают двумя способами — полимеризацией (с. 87) и поликонденсацией (с. 196) низкомолекулярных веществ.

При полимеризации могут соединяться молекулы не только одного вещества, но и двух и более. В этом случае полученный полимер называют **сополимером**, а реакцию — **сополимеризацией**.

Реакция сополимеризации позволяет получать высокомолекулярные соединения с улучшенными физико-химическими свойствами. Например, при совместной полимеризации стирола с бутадиеном-1,3 (**сополимеризация**) получают высококачественный синтетический *бутадиен-стирольный каучук*:



Этот каучук жаро- и морозоустойчив, прочен на износ, высокоэластичен и устойчив к маслам. По объёму выпуска он занимает одно из первых мест среди синтетических каучуков. Из него изготавливают шины, ленты для транспортеров, эскалаторов, облегчённые микропористые подошвы для обуви.

В процессе полимеризации не образуются побочные продукты, поэтому молекула мономера и структурное звено макромолекулы *одинаковы по составу*. Но поскольку в процессе полимеризации происходит разрыв кратных связей в молекулах мономеров и возникновение химических связей между структурными звеньями, то они *различны по строению*. Например, в молекуле этилена имеется двойная связь между атомами углерода, в структурном звене полиэтилена она отсутствует. Вследствие этого полиэтилен не обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия даже при нагревании.

В процессе *поликонденсации* наряду с высокомолекулярными образуются побочные низкомолекулярные продукты, вследствие этого состав молекулы мономера и структурного звена не совпадает. Этим поликонденсация отличается от полимеризации.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

На основе полимеров получают плёнки, лаки, клеи, резину, пластические массы (пластмассы).

Пластмассы (композиты) — это материалы, полученные на основе высокомолекулярных соединений и обладающие пластичностью.

Они способны при нагревании принимать любую заданную форму и сохранять её после охлаждения.

Если пластмасса состоит только из полимера, то понятия полимера и пластмассы совпадают (полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол). Однако большинство пластмасс представляют собой смеси, содержащие следующие основные компоненты:

- ♦ **полимер** (связующее вещество, главная составная часть пластмассы);
- ♦ **наполнители** (древесная мука, бумага, ткань, асбест, стеклянное волокно, графит, порошки металлов и др.; применение наполнителей позволяет снизить расход полимера и, следовательно, стоимость продукции и улучшить физико-механические свойства пластмасс);
- ♦ **пластификаторы** (например, высококипящие сложные эфиры; они облегчают переработку пластмасс, устраняя их хрупкость и повышая пластичность);
- ♦ **стабилизаторы, или антиоксиданты** (повышают стойкость пластмасс, замедляют их деструкцию);
- ♦ **красители** (придают материалу требуемую окраску, улучшая декоративный вид изделий).

Синтетические полимеры имеют определённые преимущества перед другими материалами: они устойчивы к действию химических реагентов, обладают механической прочностью, характеризуются плохой растворимостью, малой плотностью и т.д. Всё это обусловило их широкое практическое использование (рис. 86).

Например, в строительстве полимерные материалы применяют для внешней и внутренней отделки зданий, покрытия полов, тепло-, звуко- и гидроизоляции и герметизации стыков при крупнопанельном строительстве. Из полимеров изготавливают трубы, раковины, ванны, кровельные панели, различные строительные детали: плинтусы, карнизы, поручни, дверные ручки и т.д.



Рис. 86. Корпуса бытовых приборов, изготовленные из пластмасс

Сельское хозяйство также потребляет различные полимеры. Например, плёночные материалы (полиэтиленовые и полиамидные плёнки) широко используют при сооружении теплиц и парников. Полиэтиленовая плёнка пропускает свыше 90% ультрафиолетового излучения солнца (для сравнения: кварцевое стекло пропускает 100%, а обычное — не более 2% ультрафиолетовых лучей). Их также применяют при силосовании кормов, сооружении каналов и водоёмов в качестве противofильтрационных материалов, для изготовления поилок для птицы, ленточных транспортёров. Для орошения теплиц, транспортировки жидких удобрений и ядохимикатов, устройства водоснабжения используют трубы и шланги, которые также изготавливают из полимеров.

В медицине давно и с успехом используют полимерные материалы. Одноразовые шприцы и протезы внутренних органов (кровеносных сосудов, пищевода, клапанов сердца), резиновые грелки и специальные надувные резиновые кровати для больных с обширными ожогами и т.д. — всё это продукция, изготовленная из полимеров. ВМС используют при операциях на костях и суставах, при восстановлении суставных связок, сухожилий и пр. В качестве шовного материала, который легко стерилизуется, а после операции бесследно рассасывается в тканях, используются биоразлагаемые водорастворимые материалы. В стоматологии для изготовления зубных протезов наиболее подходящими оказались полиакриловые полимеры, которые хорошо окрашиваются под цвет собственных зубов пациента, не поглощают остатки пищи, недоступны для микроорганизмов и в то же время достаточно прочны и эластичны.

Широкое применение в медицине нашли *силиконы*, или кремнийорганические полимеры. Их часто называют одним из главных материалов современной промышленности. Макромолекулы силиконов состоят из основной кремний-кислородной цепи, в которой к атомам кремния прикреплены боковые органические группы. Благодаря своим уникальным свойствам силиконы используются в качестве основы для специальных самоклеящихся накладок при лечении ожогов кожи. Из силиконового материала изготавливают эластичные глазные хрусталики, резину для детских сосок и др.

Широкое внедрение полимеров в различные области хозяйственной деятельности человека породило проблему охраны природы от загрязнения отслужившими свой срок изделиями из пластмасс. Синтетические полимеры весьма устойчивы, они крайне медленно разрушаются в естественных условиях и загрязняют окружающую среду. А при их ликвидации на мусоросжигательных заводах могут образоваться токсичные вещества. Поэтому необходим синтез таких полимеров, которые способны к биологическому распаду в естественных условиях; кроме этого, необходимо помнить о недопустимости загрязнения окружающей среды использованными пластмассовыми изделиями.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Отличаются ли понятия «полимер» и «пластмасса»? Поясните ответ.
 2. Укажите, чем отличается реакция сополимеризации от реакций: а) полимеризации; б) поликонденсации. Ответ подтвердите на примерах.
 3. Составьте уравнения следующих превращений:
а) карбид кальция \longrightarrow ацетилен \longrightarrow бензол \longrightarrow хлорбензол \longrightarrow фенол \longrightarrow фенолоформальдегидная смола;
б) метан \longrightarrow ацетилен \longrightarrow бензол \longrightarrow этилбензол \longrightarrow винилбензол (стирол) \longrightarrow полистирол.
В уравнениях реакций используйте структурные формулы органических веществ; укажите условия протекания реакций.
 4. Составьте уравнение реакций получения:
а) полипропилена;
б) политетрафторэтилена;
в) изопренового каучука из 2-метилбутана;
г) поливинилхлорида, используя лишь карбид кальция, воду, хлорид натрия и серную кислоту.
Укажите условия их протекания.
 5. Напишите уравнение реакции сополимеризации бутадиена-1,3 и метакриловой кислоты $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.
 6. При нагревании полистирола без доступа воздуха он разлагается, превращаясь в жидкость, которая обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия. Напишите уравнения описанных реакций, назовите все вещества.
- ***
7. Предложите способы использования отслуживших свой срок изделий из полиэтилена.
 8. **Проект.** Используя дополнительные источники информации, подготовьте сообщение о полимерных материалах, полученных сополимеризацией. Сопроводите своё выступление презентацией. Включите в неё изображения изделий, произведённых из сополимеров.

§ 61

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Волокна состоят из полимеров, макромолекулы которых ориентированы почти параллельно друг другу. Волокна широко используют в промышленности и быту. Из них производят одежду, канаты, предметы домашнего обихода и т.д.

Волокна делят на природные (натуральные) и химические (схема 8).

Схема 8



Природные (натуральные) волокна имеют растительное или животное происхождение. Вам известны хлопковые, льняные, шёлковые и шерстяные волокна. Одни из них — растительного происхождения — состоят из целлюлозы, другие — животного происхождения — из белка. В природных волокнах (таких как хлопковое, льняное) ориентация макромолекул полимера вдоль оси волокна осуществляется во время их роста.

С увеличением численности населения и развитием техники потребности в волокнах постоянно растут, поэтому возникла необходимость получения химических волокон.

Химические волокна получают химическими методами из доступного сырья (древесина, сельскохозяйственные отходы, нефть и природный газ). Затраты на получение химических волокон во много раз меньше, чем на производство натуральных.

В химических волокнах необходимая ориентация макромолекул полимера достигается в процессе получения (формования) волокна из расплава или раствора.

В зависимости от используемого сырья химические волокна подразделяют на искусственные и синтетические.

Искусственные волокна получают из природных полимеров (обычно целлюлозы) посредством химической обработки. Наибольшее значение среди искусственных волокон имеют ацетатное и вискозное, получаемые из древесной целлюлозы.

Для получения волокна нужно все макромолекулы целлюлозы сориентировать параллельно друг другу. При производстве *ацетатного волокна*, для того чтобы сделать молекулы подвижными, целлюлозу превращают в ацетаты, которые растворяют в смеси дихлорметана и этанола. Следовательно, ацетатное волокно представляет собой сложный эфир целлюлозы.

Образовавшийся вязкий раствор продавливают через фильеры — металлические колпачки с многочисленными отверстиями (рис. 87). Вытекающие из фильеры тонкие струйки раствора обрабатывают нагретым воздухом. По мере испарения растворителя формируются тонкие длинные волоконца. Так же получают и другие химические волокна. Упорядоченное расположение макромолекул приводит к повышению прочности волоконца и образуемых ими нитей.

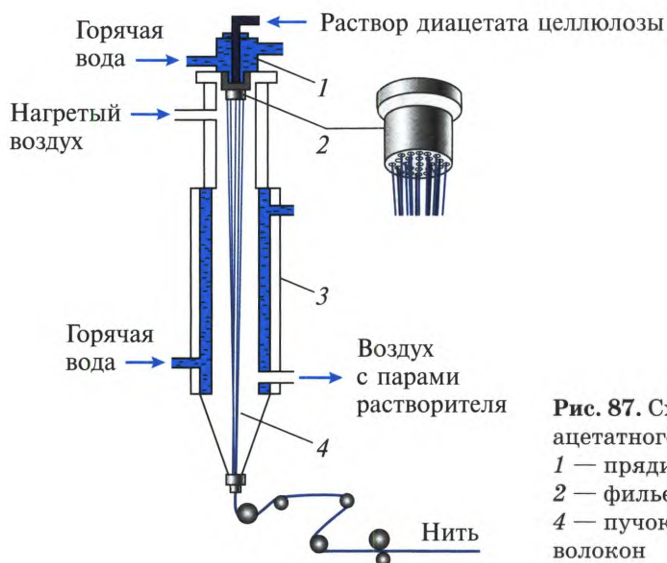


Рис. 87. Схема формирования ацетатного волокна:

1 — прядильная головка;
2 — фильера; 3 — шахта;
4 — пучок образующихся волокон

Ацетатное волокно не сминается, на него не действуют бактерии и плесень, оно обладает приятным блеском, поэтому его используют в текстильном производстве для изготовления трикотажных изделий, тканей (платьевых, подкладочных, декоративных, мебельных). Недостаток ацетатного волокна — низкая прочность к истиранию, кроме того, оно хуже впитывает влагу, чем хлопковое волокно. При смачивании водой прочность ацетатного волокна снижается.

Для получения *вискозного волокна* целлюлозу обрабатывают смесью сероуглерода со щёлочью, при этом образуется растворимый в воде *ксантогенат целлюлозы*. Его вязкий раствор — *вискозу* — продавливают через фильеры в ванну с раствором серной кислоты. Под действием кислоты ксантогенат разрушается и регенерируется целлюлоза, но уже с ориентированными макромолекулами.

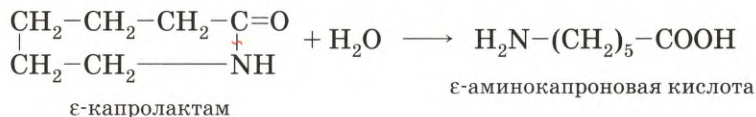
Следовательно, вискозное волокно представляет собой химически обработанную целлюлозу.

Из вискозного волокна получают искусственный шёлк, который нашёл применение для производства тонких тканей и трикотажных изделий, кордную ткань, служащую каркасом в покрышках авто- и авиашин.

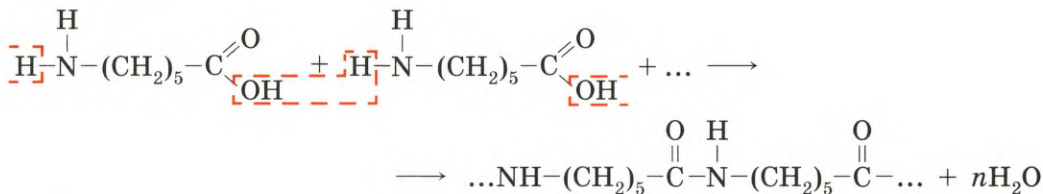
Искусственные волокна используют не только в виде длинных нитей (шёлка), но и в виде *штапель* — коротко нарезанных волокон длиной в несколько сантиметров. Штапель применяют для совместного прядения с другими волокнами, например с шерстью. Так изготавливают различные штапельные ткани.

Синтетические волокна получают из синтетических полимеров. Из большого числа синтетических волокон рассмотрим капрон и лавсан.

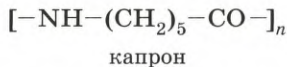
Капрон — полимер, который образуется из ϵ -аминокапроновой кислоты. Эту кислоту получают из ϵ -капролактама:



При поликонденсации этой кислоты образуется полимер линейной структуры:

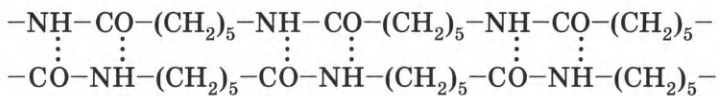


Структурным звеном макромолекул полимера является остаток молекул ϵ -аминокапроновой кислоты:



Макромолекулы полимера содержат амидные (пептидные) группы, поэтому получаемое из полимера волокно называют *полиамидным*.

Полимер представляет собой смолу, в которой макромолекулы расположены хаотично. Для получения волокон смолу плавят и пропускают через фильеры, при этом происходит ориентация макромолекул вдоль оси волокна. Кроме того, между группами $>\text{NH}$ одной молекулы и карбонильными группами $>\text{C=O}$ другой возникает множество водородных связей, что придаёт волокну повышенную прочность:



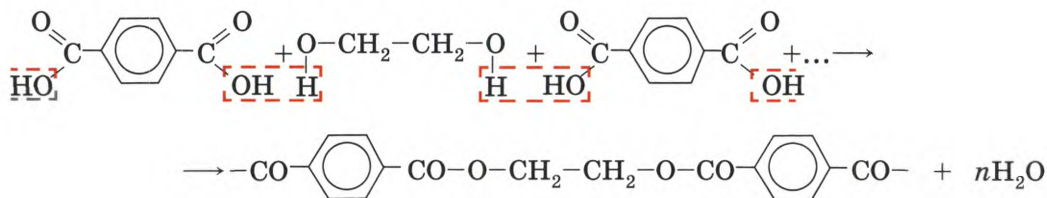
Из капрона можно получить тончайшую нить, такая нить длиной 9 км весит всего 1 г.

Важнейшие свойства, обуславливающие применение капронового волокна, — это механическая прочность, устойчивость к истиранию и действию многократных деформаций (изгибов), высокая эластичность, небольшая плотность. Волокно не впитывает влагу, поэтому не теряет прочность во влажном состоянии, после стирки быстро сохнет и принимает прежний вид.

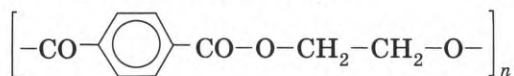
Однако капроновое волокно неустойчиво к растворам кислот: под их влиянием макромолекулы капрона подвергаются гидролизу по амидным связям. Оно недостаточно термостойкое (при нагревании прочность его снижается, а при 215 °С происходит плавление), поэтому нельзя гладить вещи из капрона горячим утюгом.

Капроновое волокно идёт на производство особо прочного автомобильного и авиационного корда, парашютных тканей, канатов, конвейерных лент, ковров, искусственного меха и т.д. Капроновую смолу применяют для изготовления прочных износостойчивых деталей машин и механизмов — зубчатых колёс, втулок, подшипников и т.д.

Лавсан получают реакцией поликонденсации двухосновной ароматической терефталевой (*n*-фталевой) кислоты и двухатомного спирта этиленгликоля:



Структурное звено линейной макромолекулы полимера (полиэфира) включает остатки молекул кислоты и спирта:



Из расплава полимера формуют, подобно капроновому волокну, *полиэфирное* волокно — лавсан. Оно обладает высокой прочностью, износостойкостью, несминаемостью, свето- и термостойкостью, хорошими ди-

электрическими свойствами, устойчиво к действию кислот и щелочей средней концентрации, температура плавления его 255–265 °С.

На основе лавсана изготавливают различные ткани и трикотаж для верхней одежды, ковры, обивочные материалы, тюль и т.д. Поскольку лавсан негигроскопичен, то при производстве тканей его используют в смеси с другими волокнами: лавсан обеспечивает прочность, износостойкость изделия, а другие волокна — его гигиеничность. Ткани из лавсана (или с лавсаном) почти не мнутся. Техническую нить из лавсана используют в производстве шинного корда, рыболовных сетей, канатов, парусных тканей и т.д.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Перечислите волокна, которые получают из целлюлозы. Чем они отличаются друг от друга? Чем отличаются искусственные волокна от синтетических, природные от химических? Приведите примеры.
2. Продавец в магазине убеждал покупателя в том, что вискоза — натуральное волокно. Случайно оказавшийся рядом юноша заявил, что вискоза — самое натуральное из всех химических волокон. Оцените корректность обоих высказываний. Сформулируйте своё мнение по этому поводу.
3. Приведите примеры практического использования ацетатного волокна. Какие свойства обуславливают его применение?
4. Волокно нитрон по внешнему виду более других похоже на шерсть, достаточно прочно, хорошо сохраняет тепло, отличается большой эластичностью, высокой термической стойкостью. Нитрон получают полимеризацией нитрила акриловой кислоты $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$. Составьте уравнение реакции и выделите структурное звено полученного полимера.
5. Полиамидное волокно энант, отличающееся от капрона большей стойкостью к действию кислот и щелочей, получают реакцией поликонденсации аминоксано-вой кислоты $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$. Составьте уравнение реакции и выделите структурное звено полученного полимера.
- *
6. Изучите ярлыки с предметов одежды членов вашей семьи. Укажите, какую информацию о природе ткани они содержат.
7. **Проект.** Расскажите, как отличить: а) шерстяную ткань от хлопчатобумажной; б) природные волокна от химических; в) натуральный шёлк от капрона. Объединившись с товарищами, предложите и отработайте на практике методику распознавания волокон в домашних условиях. Эксперимент осуществляйте в соответствии с правилами безопасности. По итогам работы составьте инструкцию, понятную для любого человека.
8. **Проект.** Используя дополнительную литературу, материалы из Интернета, подготовьте памятку «Рекомендации по уходу за изделиями из различных волокон». Работайте в группе, распределив обязанности.

Практические работы

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При проведении практических работ по органической химии необходимо выполнять все правила безопасности, которые вы изучили ранее. Кроме того, нужно иметь в виду, что практически все органические соединения *горючи*, а их *пары взрывоопасны*. Большинство органических веществ *обладают запахом*. Дурнопахнущие и слезоточивые вещества надо сливать в специально отведённую стеклянную посуду, снабжённую пробками. ***Выливать токсичные и дурнопахнущие вещества в канализацию категорически запрещается.*** Все работы, при проведении которых может произойти загрязнение воздуха, должны выполняться только в вытяжном шкафу.

Запомните: экспериментальная работа с органическими веществами сопряжена с опасностью получения *термических* и *химических ожогов*, поэтому необходимо чётко выполнять инструкции к практическим работам.

Термические ожоги обычно являются следствием неумелого или неосторожного обращения с легковоспламеняющимися веществами или нагретыми до высокой температуры предметами. (Повторите правила работы с нагревательными приборами и горячей посудой.) К особенно тяжёлым последствиям может привести воспламенение органических веществ, так как при этом ожог может сопровождаться отравлением воспламенившимся веществом, а возникший пожар — принести значительный материальный ущерб. Поэтому каждый работающий должен знать, какие из используемых веществ являются легковоспламеняющимися и какие меры надо принимать, чтобы избежать их воспламенения. Наиболее распространённые легковоспламеняющиеся вещества, с которыми вы можете столкнуться не только в лаборатории, но и в повседневной жизни, это *диэтиловый эфир, гексан, бензол, метиловый и этиловый спирты, ацетон*.

Посуда, в которой находится легковоспламеняющаяся жидкость, должна быть обязательно закрыта (не слишком плотно) корковой пробкой и находиться вдали от зажжённых газовых горелок и спиртовок. Категорически запрещается выливать легковоспламеняющиеся жидкости в раковины, вёдра, мусорные ящики и урны. Вблизи открытой посуды с легковоспламеняющимися жидкостями запрещается подключать электроприборы к клеммам, находящимся под напряжением, так как от электрической искры может возникнуть пожар.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ****Опыт 1. Качественное определение углерода и водорода**

Наличие углерода и водорода в органическом соединении можно установить по продуктам его окисления или разложения.

1. Зажгите спиртовку или парафиновую свечу. Сухой стакан подержите 2–3 с над пламенем в перевёрнутом положении. Почему запотел стакан?

Смочите стакан раствором гидроксида кальция (известковой водой) и снова в таком же положении подержите над пламенем. Объясните причину появления белых пятен на стенках стакана.

На основании проведённых опытов сделайте вывод о качественном составе сгоревшего вещества. Составьте уравнение реакции горения парафина, приняв, что в его составе есть алкан, содержащий 18 атомов углерода в молекуле.

2. В сухую пробирку поместите 0,5–1 г оксида меди(II) и пропитайте его 5–6 каплями вазелинового масла или керосина. Если для опыта взят парафин (0,1 г), тогда пробирку нагрейте до плавления парафина и затем встряхните, чтобы вещества хорошо перемешались. Пробирку со смесью закрепите в штативе в горизонтальном положении и закройте её пробкой с газоотводной трубкой (рис. 88). Конец газоотводной трубки опустите в пробирку с известковой водой. Пробирку со смесью *осторожно* нагрейте. Вскоре через известковую воду начнут пробулькивать пузырьки газа.

Отметьте, какие изменения при этом происходят с известковой водой (напишите уравнение реакции) и оксидом меди(II), что выделяется на стенках нагреваемой пробирки.

После изменения окраски оксида меди(II) выньте конец газоотводной трубки из пробирки с раствором (почему это надо сделать?) и прекратите нагревание. Дождитесь, пока пробирка остынет, затем извлеките продукт реакции. Во что превратился оксид меди(II) при окислении углеводов?

На основании проведённого опыта сделайте вывод о качественном составе взятых для исслед-

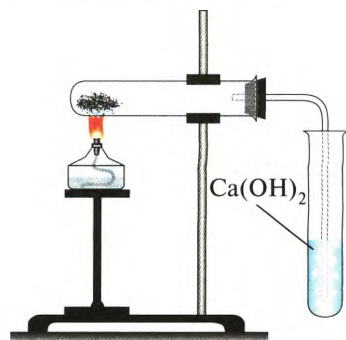


Рис. 88. Прибор для качественного определения углерода и водорода в углеводороде

дования углеводов. Составьте уравнение реакции полного окисления оксидом меди(II) алкана, в состав молекулы которого входят 10 атомов углерода. Коэффициенты подберите методом электронного баланса, укажите, какое вещество является окислителем, а какое — восстановителем.

Концентрированная серная кислота вызывает обугливание некоторых органических веществ. Укажите, какие это могут быть вещества. Какие химические элементы в их составе можно обнаружить этим способом? Приведите примеры обугливания веществ в повседневной жизни.

Опыт 2. Качественное определение хлора

Определение наличия хлора в органическом соединении основано на окрашивании пламени в зелёный цвет хлоридами меди, которые образуются при взаимодействии оксида меди(II) с продуктами разложения и сгорания органического вещества, содержащего хлор.

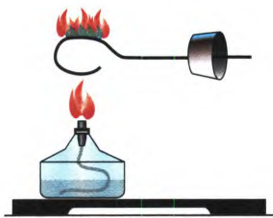


Рис. 89. Качественное определение хлора в органическом веществе

1. Для проведения опыта один конец медной проволоки загните кольцом, а другой вставьте в пробку (рис. 89). Держась за пробку, прокалите кольцо в пламени до прекращения его окрашивания. Остывшее кольцо опустите в небольшую порцию исследуемого вещества, например тетрахлорметана или другого органического соединения, содержащего хлор. Затем вновь внесите кольцо в пламя спиртовки. Отметьте зелёное окрашивание пламени.

2. Получите у учителя три пробирки с неизвестными органическими веществами. Определите, в какой из них находится хлорсодержащее органическое вещество.

Работа 2

СПИРТЫ

Опыт 1. Окисление спиртов оксидом меди(II)

В пробирку налейте около 1 см³ этилового спирта. Один конец хорошо очищенной медной проволоки сверните кольцом, другой вставьте в пробку. Держась за пробку, прокалите кольцо в пламени спиртовки. Раскалённую проволоку, покрытую оксидом меди(II) (чёрного цвета), опустите в пробирку с этанолом. Что вы наблюдаете?

Отметьте запах продукта. Составьте уравнение реакции.

Опыт 2. Растворимость спиртов

1. Налейте в две пробирки по 1 см³ этанола и глицерина, добавьте столько же воды и перемешайте содержимое пробирок.

Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде.

2. На лист фильтровальной бумаги нанесите 2–3 капли глицерина и отдельно 2–3 капли этанола. Наблюдайте время от времени, какая жидкость быстрее испарится.

Объясните результаты опыта.

3. В пробирку налейте 1–2 см³ раствора гидроксида натрия и добавьте несколько капель раствора сульфата меди(II).

Напишите молекулярное и сокращённое ионно-молекулярное уравнения этой реакции.

К образовавшемуся осадку добавьте немного глицерина и перемешайте смесь стеклянной палочкой. Отметьте, какие изменения произошли.

Сделайте вывод. Напишите уравнение реакции глицерина с гидроксидом меди(II).

Опыт 3. Распознавание этанола и глицерина

Определите, в какой из выданных вам двух пробирок находится этанол, а в какой — глицерин.

Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод.

Работа 3

СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ ОДНООСНОВНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Опыт 1. Получение уксусной кислоты

В пробирку, закреплённую в штативе, как показано на рис. 90, внесите 3–4 г ацетата натрия и прилейте 2–3 см³ раствора серной кислоты. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пустую пробирку. Нагревайте смесь веществ до тех пор, пока в пробирке-приёмнике не соберётся 1–2 см³ кислоты.

Отметьте физические свойства уксусной кислоты. Составьте уравнение реакции.



Рис. 90. Получение уксусной кислоты

Опыт 2. Свойства уксусной кислоты

Разбавленную уксусную кислоту налейте в четыре пробирки. В первую пробирку внесите 1–2 капли лакмуса (отметьте цвет индикатора), затем нейтрализуйте кислоту раствором щёлочи. Во вторую пробирку добавьте немного порошка магния, в третью — оксида меди(II), а в четвёртую — карбоната натрия.

Составьте полные и сокращённые ионно-молекулярные уравнения проведённых реакций. Перечислите свойства уксусной кислоты, аналогичные соответствующим свойствам минеральных кислот.

Опыт 3. Гидролиз ацетата натрия

В пробирку налейте 1–2 см³ дистиллированной воды и 1–2 капли раствора фенолфталеина, затем добавьте 1–2 кристаллика ацетата натрия. Раствор встряхните для ускорения растворения соли.

По изменению окраски фенолфталеина сделайте вывод о реакции среды в растворе ацетата натрия. Напишите сокращённое ионно-молекулярное и молекулярное уравнения гидролиза этой соли. Сделайте вывод о силе уксусной кислоты.

Опыт 4. Качественная реакция на ацетат-ион CH_3COO^-

Налейте в пробирку 1–2 см³ раствора ацетата натрия и добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа(III).

Отметьте цвет образовавшегося продукта реакции.

Опыт 5. Качественная реакция на муравьиную кислоту

Проверьте, окисляется ли муравьиная кислота аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала).

Составьте уравнение реакции. Сделайте вывод.

Опыт 6. Распознавание веществ

Определите, в какой из выданных вам трёх пробирок находятся глицерин, уксусная кислота, муравьиная кислота.

Составьте уравнения реакций. Сделайте вывод.

Работа 4

РЕШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ

Задание 1. Выданы пробирки с: а) веретённым маслом (нефтепродукт); б) растительным маслом.

Проведите исследование по плану: а) изучение физических свойств (цвет, запах, растворимость в воде и органических растворителях); б) доказательство принадлежности вещества к органическим соединениям; в) установление класса соединений (алкан, жир).

Задание 2. Исходя из этанола, получите одно из следующих веществ:
а) простой эфир; б) сложный эфир; в) этилен; г) ацетальдегид.

Задание 3. Выданы пробирки с: а) этиловым спиртом; б) раствором этиленгликоля; в) раствором уксусной кислоты; г) раствором ацетата натрия. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

Составьте уравнения химических реакций, укажите условия их протекания.

Работа 5

УГЛЕВОДЫ

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ГЛЮКОЗЫ

Опыт 1. Взаимодействие глюкозы с гидроксидом меди(II)

1. Налейте в пробирку 2 см³ раствора гидроксида натрия и прибавьте не более трёх капель раствора сульфата меди(II). К свежеприготовленному гидроксиду меди(II) добавьте 1 см³ раствора глюкозы. Встряхните смесь. Что вы наблюдаете?

Объясните, что доказывает данный опыт. Какие соединения вступают в аналогичную реакцию?

2. Нагрейте содержимое пробирки. Какие изменения вы наблюдаете? О чём они свидетельствуют? Какие вещества при нагревании с гидроксидом меди(II) ведут себя аналогичным образом?

Составьте уравнение реакции глюкозы с гидроксидом меди(II) при нагревании. Сделайте вывод о строении глюкозы.

Опыт 2. Реакция серебряного зеркала

В чистую пробирку налейте 0,5–1 см³ аммиачного раствора оксида серебра, прилейте 0,5–1 см³ раствора глюкозы и нагрейте смесь на слабом пламени или кипящей водяной бане. Как только заметите «зеркало», прекратите нагревание.

Составьте уравнение реакции.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ САХАРОЗЫ

Опыт 3. Взаимодействие сахарозы с гидроксидом меди(II)

Проведите опыт, аналогичный опыту 1, взяв вместо глюкозы раствор сахарозы (сахара). Какие изменения раствора происходят? Наблюдается ли выделение красного осадка при нагревании смеси?

Объясните, что доказывает данный опыт.

Опыт 4. Гидролиз сахарозы

В пробирку, содержащую 1–2 см³ раствора сахарозы, добавьте 1–2 см³ раствора серной кислоты и кипятите смесь несколько минут.

После охлаждения добавьте к содержимому пробирки 0,5–1 см³ раствора сульфата меди(II) и приливайте избыток раствора гидроксида натрия до появления интенсивного синего окрашивания. После этого нагрейте содержимое пробирки до появления красного осадка.

Объясните результаты опыта, ответив на вопросы.

1. Что происходит с сахарозой под влиянием раствора кислоты?

2. Наличие каких функциональных групп вы обнаружили при проведении опыта?

Объяснения подтвердите, составив уравнения реакций.

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КРАХМАЛА

Опыт 5. Приготовление крахмального клейстера

Насыпьте в пробирку немного крахмала, прилейте воды и хорошо взболтайте. Что можно сказать о растворимости крахмала в воде при комнатной температуре?

Вылейте смесь *медленно при помешивании* в заранее подготовленную в стаканчике горячую воду и прокипятите её. Полученный коллоидный раствор — крахмальный клейстер — используйте для проведения следующих опытов.

Опыт 6. Качественная реакция на крахмал

1. К 0,5–1 см³ крахмального клейстера в пробирке добавьте каплю спиртового раствора иода. Что вы наблюдаете?

2. Нагрейте полученную смесь крахмального клейстера с иодом. Какие изменения происходят? Восстанавливается ли прежняя окраска при охлаждении?

Объясните наблюдаемое явление.

3. Нанесите несколько капель спиртового раствора иода на кусочек хлеба и на срез клубня картофеля. Что вы наблюдаете?

Сделайте вывод.

Опыт 7. Гидролиз крахмала

1. Нагрейте в пробирке смесь крахмального клейстера и свежеприготовленного гидроксида меди(II). Восстанавливается ли гидроксид меди(II) крахмалом?

2. К 2–3 см³ крахмального клейстера добавьте 0,5 см³ раствора серной кислоты и кипятите смесь 2–3 мин, взбалтывая при этом жидкость. Остудите содержимое пробирки и разделите его на две части.

К одной части добавьте 2–3 капли раствора иода. Появляется ли синяя окраска?

Вторую порцию используйте для доказательства наличия полученной в результате гидролиза глюкозы.

Объясните наблюдаемые явления и составьте уравнения химических реакций.

Работа 6

РЕШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗАДАЧ

Задание 1. Докажите опытным путём, что в спелых фруктах содержится глюкоза.

Задание 2. Докажите опытным путём, что сырой картофель, белый хлеб, крупы (рис, манка) содержат крахмал.

Задание 3. Докажите опытным путём, что в состав глюкозы входят углерод и водород.

Задание 4. В состав мёда входят глюкоза и фруктоза. Докажите наличие глюкозы в растворе мёда.

Задание 5. К 1 см³ молока прилейте 2,5 см³ дистиллированной воды и 0,5 см³ раствора уксусной кислоты (1:1). Смесь взболтайте и дайте ей постоять. Образовавшийся осадок выделите фильтрованием. Докажите, что на фильтре белок казеин.

Задание 6. В двух пробирках находятся растворы белка и глюкозы, в третьей — растительное масло. Определите химическим способом каждое из указанных веществ.

Задание 7. В четырёх пробирках находятся растворы крахмала, сахарозы, глюкозы и глицерина. Определите каждое вещество с помощью качественных реакций.

Работа 7

ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

ФЕРМЕНТЫ

Опыт 1. Действие каталазы на раствор пероксида водорода

Фермент каталаза катализирует реакцию разложения пероксида водорода, который образуется в организмах в качестве побочного продукта обмена веществ.

В две пробирки налейте по 2 см³ раствора пероксида водорода. В первую пробирку поместите кусочек сырой говяжьей печёнки (сырого мяса) или несколько капель молока, а во вторую — кусочек варёной печёнки (варёного мяса) или кипячёное молоко. Что наблюдаете?

Объясните результаты опыта.

ВИТАМИНЫ

Опыт 2. Качественное определение жирорастворимого витамина А

В сухую пробирку налейте 1 см³ рыбьего жира и добавьте 1 каплю концентрированной серной кислоты. При наличии витамина А появляется фиолетово-красное окрашивание, которое при стоянии раствора переходит в бурое.

Опыт 3. Анализ водорастворимого витамина С

1. Определение pH раствора витамина С

Стеклянной палочкой или пипеткой нанесите 1–2 капли 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты (витамина С) на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску ещё сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна.

Сделайте вывод.

2. Качественное определение витамина С

В пробирку налейте 1 см³ 1%-ного раствора аскорбиновой кислоты, затем добавьте 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 каплю гексацианоферрата(III) калия (красной кровяной соли). Перемешайте. В полученный раствор внесите 3 капли 10%-ной соляной кислоты и 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа(III). При наличии витамина С, проявляющего восстановительные свойства, появляется осадок синего цвета.

3. Обнаружение витамина С в виноградном соке

Отожмите сок винограда, а затем определите присутствие в нём витамина С, как описано выше (п. 2).

Сделайте вывод.

ГОРМОНЫ

Опыт 4. Качественное определение инсулина

Инсулин имеет белковую природу, поэтому доказать его наличие можно биуретовой реакцией.

К 1 см³ раствора инсулина добавьте 1 каплю 1%-ного раствора сульфата меди(II) и 5 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия. Отметьте, в какой цвет окрашивается раствор.

Опыт 5. Качественное определение адреналина

В пробирку внесите 3–5 капель раствора адреналина и добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа(III). Что наблюдаете? Добавьте 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия. Как изменился цвет раствора?

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Опыт 6. Изучение аспирина (ацетилсалициловой кислоты)

1. Исследование растворимости аспирина в воде и этаноле

Разотрите в ступке примерно треть таблетки аспирина. Перенесите порошок в две пробирки.

В первую пробирку добавьте 1–2 см³ дистиллированной воды, а во вторую — 1–2 см³ этанола. Перемешайте содержимое пробирок.

Сравните растворимость аспирина в воде и этаноле.

2. Определение pH водного раствора аспирина

Проводится аналогично опыту «Определение pH раствора витамина С».

Сделайте вывод.

3. Качественное определение аспирина

К водному раствору аспирина добавьте 2–3 капли раствора хлорида железа(III). Отметьте, в какой цвет окрашивается раствор.

Напишите формулу ацетилсалициловой кислоты и укажите, какие функциональные группы входят в состав её молекулы.

4. Влияние аспирина на pH желудочного сока

Вместо желудочного сока можно взять ацидин-пепсин (продаётся в аптеках).

Разотрите в ступке 0,5 таблетки ацидин-пепсина, перенесите порошок в пробирку и добавьте 5–7 см³ дистиллированной воды. Перемешайте содержимое пробирки.

Стеклянной палочкой или пипеткой нанесите 1–2 капли раствора ацидин-пепсина на универсальную индикаторную бумагу. Сравните окраску ещё сырого пятна, полученного на бумаге, с цветной шкалой и выберите на ней оттенок, наиболее близкий к цвету полученного пятна.

Для приготовления раствора аспирина таблетку препарата разотрите в ступке и растворите в 5–7 см³ дистиллированной воды.

В пробирку с 1–2 см³ ацидин-пепсина прилейте 0,5–1 см³ раствора лекарственного препарата. Содержимое пробирки встряхните, затем определите pH раствора.

Результаты опытов внесите в таблицу в тетради.

Исследуемый препарат	рН желудочного сока	
	чистого	после добавления лекарственного препарата

Сделайте вывод о влиянии аспирина на рН желудочного сока. Выскажите предположение, когда лучше принимать данный препарат: до или после еды? В чём практическая значимость результатов этого опыта?

Работа 8

ВОЛОКНА

Опыт 1. Изучение свойств синтетического волокна

1. Тигельными щипцами внесите образец капронового волокна (изделия из капрона) в пламя спиртовки, затем поднесите влажную красную лакмусовую бумажку к выделяющимся газам.

Отметьте цвет лакмусовой бумажки.

2. Поместите немного капронового волокна в фарфоровую чашку и нагрейте её. Когда волокно расплавится, прикоснитесь к нему стеклянной палочкой и, отведя её в сторону, вытяните тонкую капроновую нить. Опыт повторите несколько раз.

Какое свойство полимера проявилось в этом опыте?

3. В четыре пробирки поместите кусочки капронового волокна. В первую пробирку прилейте раствор азотной кислоты, во вторую — серной кислоты, в третью — гидроксида натрия, а в четвёртую — ацетон. Осторожно встряхните содержимое пробирок. Что вы наблюдаете?

Сделайте вывод об отношении капрона к различным веществам.

4. Проведите аналогичные опыты с лавсаном.

Как можно отличить лавсан от капрона? Как на практике вы отличите капроновые ткани от тканей из лавсана?

Опыт 2. Распознавание волокон

Вам выданы пронумерованные пакетики, в которых содержатся образцы волокон. Пользуясь приведёнными в приложении 1 сведениями о волокнах, определите содержимое каждого пакетика.

Последовательность анализа волокон

1. Распознавание волокон начните с их сжигания, которое проведите несколько раз. При этом проследите:

- а) с какой скоростью происходит горение;
- б) каков запах продуктов горения;
- в) какой характер имеет остаток после сгорания.

Этим опытом вы установите принадлежность волокна к определённой группе: целлюлозным, белковым, синтетическим.

- 2. Отметьте действие продуктов горения или разложения на индикатор.
- 3. Проверьте действие на волокна кислот, щелочей и ацетона.

Работа 9

ПОЛИМЕРЫ

Опыт 1. Свойства полиэтилена

1. Исследуйте физические свойства полиэтилена (кусочек полиэтиленовой пробки, крышки и т.д.): а) внешний вид; б) плотность (легче или тяжелее воды); в) растворимость в органических растворителях; г) отношение к нагреванию. Установите, можно ли из расплава вытянуть нить.

2. Исследуйте химические свойства полиэтилена: а) поведение в пламени спиртовки (горючесть, цвет пламени, образуется ли копоть при горении, продолжает ли гореть вне пламени, обладают ли продукты горения запахом); б) стойкость по отношению к растворам кислот и щелочей.

Сделайте вывод о физических и химических свойствах полиэтилена на основе проведённых опытов.

Опыт 2. Определение хлора в поливинилхлориде

1. Внесите кусочек поливинилхлорида в пламя, обратите внимание на запах продуктов горения и цвет пламени.

2. Поместите несколько кусочков поливинилхлорида в пробирку, закройте её пробкой с газоотводной трубкой, которую опустите в другую пробирку с 1 см³ раствора нитрата серебра. Конец газоотводной трубки держите на расстоянии 0,5–1,0 см от поверхности раствора. Содержимое первой пробирки сильно нагрейте.

Как можно отличить поливинилхлорид от полиэтилена по характеру горения? Почему образовался белый осадок при пропускании продуктов разложения поливинилхлорида через раствор нитрата серебра?

Опыт 3. Распознавание полимеров

В пронумерованных пакетиках содержатся образцы полимеров. Пользуясь приведёнными в приложении 2 данными, определите содержимое каждого пакетика.

Приложения

1. Распознавание волокон

Волокно, состав	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества	Действие на волокно кислот и щелочей при обычных условиях		
			HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)	H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)	NaOH (10%)
Природные (натуральные) волокна					
Хлопковое (хлопчатобумажная ткань) $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$	Горит быстро, с запахом жжёной бумаги. Остаётся серый пепел	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Набухает, не растворяясь
Шерстяное, шёлковое. Состоят из белков, молекулы которых содержат остатки аминокислот, соединённые пептидными связями $-\text{CO}-\text{NH}-$	Горят медленно, с запахом жжёных перьев, образуя хрупкий шарик чёрного цвета, растирающийся в порошок	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в синий цвет	Набухают и окрашиваются в жёлтый цвет	Разрушаются	Разрушаются
Искусственные волокна					
Вискозное $[\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5]_n$	Горит быстро, с запахом жжёной бумаги. Остаются следы золы	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя красновато-коричневый раствор	Сильно набухает и растворяется

<p><i>Ацетатное</i></p> $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{OCOCH}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2) - \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$ $\left[\begin{array}{c} \diagup \text{OCOCH}_3 \\ (\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2) - \text{OCOCH}_3 \\ \diagdown \text{OH} \end{array} \right]_n$	Горит быстро, образуя нехрупкий шарик тёмно-бурого цвета. Вне пламени не горит	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в красный цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется	Омывается, принимая желтоватый оттенок, и растворяется
Синтетические волокна					
<p><i>Капрон</i></p> $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Плавится, образуя твёрдый блестящий шарик тёмного цвета; при горении распространяется неприятный запах	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в синий цвет	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Растворяется, образуя бесцветный раствор	Не растворяется
<p><i>Лавсан</i></p> $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}- \\ \\ \text{O} \end{array} \right]_n$	Плавится, затем горит коптящим пламенем с образованием твёрдого блестящего шарика тёмного цвета	Не изменяют цвет лакмуса, на стенках пробирки, в которой происходит разложение, образуется жёлтое кольцо	Не растворяется	Растворяется	Не растворяется

Волокно, состав	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества	Действие на волокно кислот и щелочей при обычных условиях		
			HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$)	H_2SO_4 ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$)	NaOH (10%)
<i>Нитрон</i> $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \right]_n$	Горит, образуя тёмный рыхлый неблестящий шарик	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в синий цвет	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется, при кипячении краснеет
<i>Хлорин</i> $\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}- \\ \quad \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	Горит небольшим коптящим пламенем, образуя чёрный хрупкий шарик. Вне пламени не горит. При горении распространяет острый запах	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в красный цвет, дают осадок с AgNO_3	Не растворяется	Не растворяется	Не растворяется

2. Распознавание полимеров

Полимер, состав	Внешние признаки	Отношение к нагреванию	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества
<i>Полиэтилен</i> $[-CH_2-CH_2-]_n$	Полупрозрачный, эластичный, на ощупь жирный	Размягчается, из расплава можно вытянуть нить	Горит синеватым пламенем, распространяя запах горячей свечи; продолжает гореть вне пламени	Не обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия
<i>Поливинилхлорид</i> $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ Cl \end{array} \right]_n$	Относительно мягкий, при понижении температуры становится твёрдым и хрупким, цвет различный	Быстро размягчается	Горит коптящим пламенем, выделяя хлороводород; вне пламени не горит	Окрашивают влажную лакмусовую бумажку в красный цвет; с раствором $AgNO_3$ образуют белый осадок
<i>Полистирол</i> $\left[\begin{array}{c} -CH_2-CH- \\ \\ C_6H_5 \end{array} \right]_n$	Твёрдый, хрупкий, может быть прозрачным и непрозрачным	Размягчается, из расплава можно легко вытянуть нить	Горит коптящим пламенем, распространяя специфический запах; продолжает гореть вне пламени	Обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия

Полимер, состав	Внешние признаки	Отношение к нагреванию	Характер горения	Действие продуктов разложения или горения на индикаторы и другие вещества
<p><i>Фенолоформальдегидная смола</i></p> 	Твёрдая, хрупкая, окрашена в тёмные цвета от коричневого до чёрного	При сильном нагревании разлагается	Трудно загорается, распространяя запах фенола; вне пламени постепенно гаснет	Продукты разложения не исследуются
<p><i>Полиметилметакрилат</i></p> 	Твёрдый, прозрачный, может быть окрашен в разные цвета	Размягчается, но нити из расплава не вытягиваются	Горит с характерным потрескиванием, распространяя эфирный запах, пламя желтоватое с синей каймой	Обесцвечивают растворы бромной воды и перманганата калия

3. Качественные реакции на органические вещества *

Вещества	Реагенты	Наблюдаемые признаки
Алкены, алка- диены и алкины	Br_2 (p-p) KMnO_4 (p-p)	Обесцвечивание Обесцвечивание
Алкины $\text{CH}\equiv\text{CH}$ или $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$	Белый осадок Ag_2C_2 Красный осадок Cu_2C_2
Толуол	KMnO_4 (p-p) (кислотная среда, t)	Обесцвечивание
Спирты: одноатомные многоатомные	CuO (раскалённая медная прово- лока, покрытая CuO) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свежеприготовленный)	Медный блеск (Cu) и запах альдегида Ярко-синий раствор
Фенол	Br_2 (p-p) FeCl_3 (p-p)	Белый осадок 2,4,6-трибромфенола Раствор фиолетового цвета
Альдегиды	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, t $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свежеприготовленный), t	Реакция серебряного зеркала Красный осадок Cu_2O
Карбоновые кислоты: уксусная муравьиная олеиновая	Индикатор (лакмус) Na_2CO_3 (p-p) — $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, t Br_2 (p-p) KMnO_4 (p-p)	Розовый раствор Выделение газа CO_2 Характерный запах уксуса Реакция серебряного зеркала Обесцвечивание Обесцвечивание
Раствор мыла	Кислота (p-p)	Белые хлопья жирных кислот

* Уравнения реакций смотрите в соответствующих разделах учебника.

Вещества	Реагенты	Наблюдаемые признаки
Углеводы: глюкоза	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}, t$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свежеприготовленный)	Реакция серебряного зеркала а) На холоду ярко-синий раствор соединения меди(II); б) при нагревании красный осадок Cu_2O
фруктоза	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}, t$ $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (свежеприготовленный)	Не реагирует Ярко-синий раствор, не изменяющийся при нагревании
сахароза	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}, t$ Кислота (p-p), $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}, t$	Не реагирует Образовавшаяся в результате гидролиза глюкоза даёт реакцию серебряного зеркала
крахмал	I_2 (p-p)	Синее окрашивание
Анилин	Br_2 (p-p)	Белый осадок 2,4,6-триброманилина
Белок	$\text{Cu}(\text{OH})_2$ (щелочная среда) HNO_3 (конц.) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (p-p)	Фиолетовый раствор Жёлтое окрашивание Чёрный осадок

Ответы к расчётным задачам

- § 4. 6. $V(\text{O}_2) = 2,68 \text{ л.}$
- § 6. 4. $V(\text{CO}_2) = 6,38 \text{ л; } \nu(\text{CO}_2) = 0,28 \text{ моль.}$
- § 7. 9. C_5H_{12} . 10. $V(\text{CO}_2) = 448 \text{ л; } m(\text{H}_2\text{O}) = 720 \text{ г.}$
- § 8. 10. $V(\text{Cl}_2 (\text{техн.})) = 29,87 \text{ л.}$ 11. C_8H_{18} .
- § 9. 7. 37 321 кДж. 8. $m(\text{CH}_4) = 198,4 \text{ г; } m(\text{Cl}_2) = 2641,2 \text{ г.}$
- § 10. 1. C_5H_{12} . 2. $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$. 3. C_6H_{14} . 4. $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$. 5. C_9H_{20} . 6. C_5H_{12} .
- § 11. 7. C_6H_{12} . 8. C_3H_6 . 9. а) 350 кДж; б) 280 кДж; в) 2800 кДж.
- § 12. 6. C_3H_6 . 7. $w(\text{C}_2\text{H}_6) = 88,8\%$. 8. Бутен-2.
- § 13. 5. $V(\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) = 407,18 \text{ см}^3$. 6. $V(\text{C}_2\text{H}_4) = 6,22 \text{ л; } V(\text{HCl}) = 6,22 \text{ л.}$
7. $V(\text{C}_2\text{H}_4) = 148 \text{ л.}$
- § 14. 6. $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 460 \text{ см}^3$. 7. $m(\text{C}_5\text{H}_8) = 0,68 \text{ г.}$ 8. C_5H_8 .
- § 15. 4. $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$; 2-хлорбутадиен-1,3.
- § 16. 4. г. 5. $w(\text{Al}_4\text{C}_3) = 36\%$. 6. C_5H_8 .
- § 17. 5. $m(\text{CaC}_2 (\text{техн.})) = 50 \text{ г.}$ 6. C_5H_8 . 7. $\varphi(\text{C}_3\text{H}_8) = 85,7\%$; $\varphi(\text{C}_2\text{H}_2) = 14,3\%$.
- § 18. 6. $w(\text{C}_6\text{H}_{10}) = 49,4\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_{12}) = 50,6\%$.
- § 19. 5. C_8H_{10} .
- § 20. 6. $w(\text{прим.}) = 15\%$. 7. а. 8. $16,7 \text{ мг/м}^3$.
- § 21. 6. $V(\text{возд.}) = 112 \text{ л.}$ 7. $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9,36 \text{ г; } m(\text{C}_7\text{H}_8) = 6,44 \text{ г.}$ 8. $43,5 \text{ мг/м}^3$.
- § 22. 5. Винилбензол. 6. $\nu(\text{C}_8\text{H}_8) = 0,3 \text{ моль; } \nu(\text{C}_8\text{H}_{10}) = 0,1 \text{ моль.}$
- § 23. 6. $m(\text{C}_7\text{H}_{16}) = 25 \text{ г; } m(\text{C}_7\text{H}_8) = 23 \text{ г.}$ 7. $V(\text{CH}_4) = 135,6 \text{ л.}$ 8. C_8H_{10} .
9. $V(\text{пр. газа}) = 448 \text{ л.}$
- § 25. 7. C_2F_4 . 8. $V(\text{HCl}) = 1633 \text{ л.}$
- § 26. 6. $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.
- § 27. 7. CH_3OH . 8. $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$; $m(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 7,83 \text{ г.}$ 9. $V(\text{пр. газа}) = 224 \text{ л.}$
10. $m(\text{CH}_3\text{OH}) = 0,37 \text{ г; } m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,425 \text{ г.}$
- § 28. 5. $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 675 \text{ г.}$ 6. $V(\text{газа}) = 672 \text{ л.}$ 7. $m(\text{CH}_3\text{OH}) = 3,2 \text{ кг.}$
- § 29. 6. $m(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 248 \text{ г.}$ 7. $V(\text{H}_2) = 29,12 \text{ л.}$ 8. $3,52 \text{ мг/дм}^3$.
- § 30. 7. $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 40,66\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 59,34\%$.
- § 32. 5. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$.

- § 33. 8. $w(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 88\%$. 9. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$. 10. CH_3CHO . 11. $w(\text{CH}_2\text{O}) = 50,56\%$;
 $w(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = 49,34\%$.
- § 34. 3. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$; $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$; $\eta(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2) = 80\%$. 4. $m(\text{CaO}) = 20 \text{ г}$; $m(\text{C}) = 10 \text{ г}$.
5. $0,007 \text{ мг/м}^3$.
- § 35. 6. CH_3COOH . 7. HCOOH ; $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 83,3\%$; $w(\text{HCOOH}) = 16,7\%$.
- § 36. 8. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. 9. $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOCH}_3$. 10. $w(\text{HCOOH}) = 20,72\%$; $w(\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}) = 79,28\%$.
11. CH_3CHO ; $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$. 12. $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 43,12\%$;
 $w(\text{CH}_3\text{CHO}) = 13,75\%$; $w(\text{HCOOH}) = 43,13\%$.
- § 37. 4. $V(\text{p-ра}) = 35,3 \text{ см}^3$. 5. $\eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = 83,3\%$. 6. $m(\text{изв.}) = 8,66 \text{ г}$.
- § 38. 8. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$. 9. $m(\text{CaCO}_3) = 30 \text{ г}$.
- § 39. 8. $m(\text{CH}_3\text{COOCH}_3) = 59,2 \text{ г}$. 9. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$. 10. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.
- § 40. 4. Тристеарин.
- § 41. 6. $m(\text{мыла}) = 1,749 \text{ т}$.
- § 42. 8. $w(\text{CH}_3\text{NH}_2) = 0,19\%$. 9. $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$.
- § 43. 5. $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 28,2\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 18,6\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_6) = 53,2\%$.
- § 44. 9. $w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 28,57\%$; $w(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}) = 71,43\%$. 10. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.
- § 46. 6. $w(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 4,8\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 7,3\%$.
- § 47. 8. $\nu(\text{глюк.}) = \nu(\text{фрукт.}) = 1 \text{ моль}$. 9. $\eta(\text{глюк.}) = \eta(\text{фрукт.}) = 89\%$.
- § 48. 6. $\eta(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 70\%$.
- § 49. 8. $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 32,37 \text{ кг}$.
- § 50. 4. $w(\text{C}_6\text{H}_6) = 94,2\%$; $w(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}) = 5,8\%$.
- § 51. 5. $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 18,0\%$; $w(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 36,3\%$; $w(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) = 45,7\%$.
- § 54. 4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. 5. $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (спирт, простой эфир).
- § 58. 7. $V(\text{возд.}) = 2730,67 \text{ л}$.
- § 59. 5. $V(\text{возд.}) = 4214 \text{ л}$.

Предметный указатель

А

Азеотропная смесь 166
Алкадиены 95
Алкалоиды 308
Алканы 43
Алкены 78
Алкилирование 134
Алкилы 44
Алкины 106
Аллил 80
Альдегиды 188
Амиды кислот 215
Аминокислоты 263
Амины 253
Ангидриды кислот 214
Арены 130
Аспирин 233
Атомная орбиталь 19
Ацетальдегид 189
Ацетилениды 113
Ацетон 190

Б

Белки 271
Бензил 129
Бензин 343
Бифункциональные соединения 263
Брожение 285

В

Вазелин 67
Валентный угол 23
Винил 80
Винилбензол 143
Винилхлорид 110
Вискоза 358
Витамины 331
Волокна 356
Вулканизация 101
Высокомолекулярные соединения (ВМС)
350

Г

Газойль 343
Галогенангидриды кислот 214
Галогенирование 54, 86
Галогенопроизводные углеводов 54,
154
Гибридизация 25
Гидратация 85
Гидрирование 66, 87
Гидрогалогенирование 82
Гидрогенизация 66
Гликоген 324
Гликозидный гидроксил 282
Гликоли 160
Глицерин 176
Глюкоза 280
Гомологи 42
Гомологическая разность 42
Гомологический ряд 42
Гормоны 334
Группа
альдегидная 188
амидная 215
гидроксильная 159
карбоксильная 206
карбонильная 188
пептидная 268
Гудрон 343

Д

Дегалогенирование 92
Дегидратация 92, 169
Дегидрирование 62
Дегидрогалогенирование 92
Дегидроциклизация 63
Дезоксирибоза 288
Дезоксирибонуклеиновые кислоты
(ДНК) 313
Декарбоксилирование 65
Денатурация белков 275

Детонационная стойкость 343

Дивинил 97

Динамит 177

Дисахариды 290

восстанавливающие 292

невосстанавливающие 291

Длина связи 23

Ж

Жиры 243

З

Заместители 44

И

Изомеризация 63

Изомерия 13

геометрическая (*цис-транс*-) 79

Изомеры 13

пространственные 79

структурные 47, 79

Изопрен 96

Инсулин 276

К

Каменноугольная смола 348

Капрон 359

Карбкатион 83

Карбонильные соединения 188

Карбоновые кислоты 206

Каучуки 101

бутадиен-стирольный 144

натуральный 101

синтетические 102

хлоропреновый 352

Керосин 343

Кетоны 190

Кислота(ы)

акриловая 230

аминоуксусная 264

аскорбиновая 333

ацетилсалициловая 233

бензойная 232

гидроксикарбоновые 286

дикарбоновые 225

карболовая 182

линолевая 244

линоленовая 244

масляная 208

метакриловая 228

молочная 286

муравьиная 208

олеиновая 231

пальмитиновая 208

пикриновая 184

салициловая 233

стеариновая 208

уксусная 208

щавелевая 225

Клетчатка 297

Коксование 348

Коксовый газ 348

Комплементарные основания 315

Композиты 353

Конверсия 63

Конформации 40

Кофеин 310

Крекинг 62

Кумол 134

Л

Лавсан 360

Лактоза 292

Лекарственные препараты 335

Лигроин 343

М

Мазут 343

Майонез 324

Мальтоза 291

Маргарин 246

Механизм реакции 30

ионный 83

цепной свободнорадикальный 57

Мономер 87

Моносахариды 280

Мочевина 6

Мыла 248

Н

Нефть 341
Никотин 308
Нитрилы карбоновых кислот 216
Нитрование 59
Нитросоединения 59
Нуклеотид 313
Нуклеофил 83

О

Октановое число 343
Олефины 75
Олифы 246
Омыление 240
*Орто-, мета-, пара-*положения 129

П

Парафины 54
Пептиды 268
Перегонка 341
Пиридин 305
Пиридиновые основания 307
Пиримидин 309
Пиримидиновые основания 310
Пиролиз 62
Пиррол 302
Пищевые добавки 325
Пластмассы 353
Поверхностно-активные вещества (ПАВ)
249
Поливинилхлорид (ПВХ) 110
Поликонденсация 196
Полимеризация 87
Полимеры 350
Полисахариды 293
Правило
Зайцева 92
Марковникова 84
ориентации 139
Пурин 310
Пуриновые основания 310

Р

Радикалы
свободные 30

углеводородные 44
Растительные масла 244
Реакции(я)
аалкилирования 134
биуретовая 276
Вагнера 88
Вёлера 107
Вюрца 66
Вюрца — Фиттига 147
Гофмана 258
Густавсона 122
дегидроциклизации 63
декарбоксилирования 65
Дюма 65
Зелинского — Казанского 147
Зинина 260
изомеризации 63
ионные 30
конденсации 268
Кирхгофа 296
Кольбе 67
Коновалова 59
ксантопротеиновая 276
Кучерова 110
Лебедева 98
поликонденсации 196
полимеризации 87
радикальные 30
серебряного зеркала 198
Фишера — Тропша 65
Фриделя — Крафтса 134
циклотримеризации 147
электрофильного замещения 131
электрофильного присоединения 84
элиминирования 92
этерификации 167, 213
Реакционный центр 58
Резина 102
Ректификация 341
Рибоза 288
Рибонуклеиновые кислоты (РНК) 312
Риформинг 345

С

Сахароза 290

Связь

гликозидная 290

пептидная 268

ковалентная неполярная 23

ковалентная полярная 23

пи 24

сигма 23

Силиконы 355

Синтез-газ 63

Синтез Гриньяра 66

Синтетические моющие средства (СМС)
250

Сопряжение 97

Сополимеризация 353

Спирт(ы) 159

аллиловый 160

ароматические 187

бензиловый 187

древесный 174

метиловый 162

многоатомные 176

предельные одноатомные 161

этиловый 162

Степень полимеризации 87

Стирол 143

Структурное звено 87

Сульфирование 132

Т

Тефлон 158

Толуол 129

У

Углеводороды 36

ароматические 130

ацетиленовые 104

диеновые 95

насыщенные 54

ненасыщенные 75

непредельные 75

предельные 54

циклические 117

этиленовые 75

Углеводы 280

Уксусный альдегид 189

Ф

Фенил 128

Фенолы 180

Фенолоформальдегидная смола 196

Ферменты 330

Формалин 204

Формальдегид 189

Фреоны 158

Фруктоза 287

Функциональная группа 153

Х

Химическое строение 12

Хлороформ 55

Ц

Циклоалканы 117

Циклоалкены 123

Цис-транс-изомерия 79

Э

Эбонит 102

Электрофил 83

Элементарное звено 87

Энергия связи 23

Энзимы 330

Эпоксидтан 90

Этерификация 167, 213

Этиленгликоль 176

Эфир(ы)

диэтиловый 235

простые 235

сложные 213

Эффект

индуктивный 56

мезомерный 156

пероксидный 85

сопряжения 156

Дополнительная литература и интернет-источники

- Артёменко А.И. Органическая химия и человек. М.: Просвещение, 2000.
- Гроссе Э., Вайсмантель Х. Химия для любознательных. Л.: Химия, 1978.
- Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В. 2500 задач по химии с решениями (для поступающих в вузы). М.: Мир и образование, 2002.
- Кузьменко Н.Е., Ерёмин В.В., Попков В.А. Начала химии. М.: Экзамен, 2012.
- Кукушкин Ю.Н., Буданова В.Ф., Власова Р.А. и др. Что мы знаем о химии? Вопросы и ответы. М.: Высшая школа, 1993.
- Кукушкин Ю.Н. Химия вокруг нас. М.: Высшая школа, 1992.
- Книга для чтения по органической химии // Сост. П.Ф. Буцкус. М.: Просвещение, 1975.
- Левицкий М.М. О химии серьёзно и с улыбкой. М.: Академкнига, 2005.
- Леенсон И.А. Удивительная химия. М.: НЦ ЭНАС, 2006.
- Медведев Ю.Н. Химия: типовые тестовые задания. М.: Экзамен, 2019.
- Пичугина Г.В. Химия и повседневная жизнь человека. М.: Дрофа, 2004.
- Раков Э.Г. Вещества и люди: заметки и очерки о химии. М.: Академкнига, 2003.
- Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 1, 2. М.: Мир, 1978.
- Рюмин В.В. Занимательная химия. М.: Просвещение, 2011.
- Стёпин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994.
- Стёпин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Занимательные задачи по химии. М.: Дрофа, 2006.
- Стёпин Б.Д., Аликберова Л.Ю. Занимательные задания и эффектные опыты по химии. М.: Дрофа, 2006.
- Харлампович Г.Д., Семёнов А.С., Попов В.А. Многоликая химия: кн. для учащихся. М.: Просвещение, 1992.
- Шабаров Ю.С. Органическая химия. М.: Химия, 2002.
- Энциклопедический словарь юного химика. М.: Педагогика, 1999.
- Энциклопедия для детей. Т. 17. Химия. М.: Аванта+, 2001.

<http://www.alhimik.ru/> — сайт «Алхимик». Разделы «Химия на каждый день» («В саду», «На кухне», «Домашняя аптечка», «Косметика» и т.д.; «Кунсткамера — химический музей» («Весёлая химия», «Химическая всячина»), «Начальный курс химии»;

<http://www.chem.msu.su/rus/journals/chemlife/welcome.html> — электронная библиотека ежемесячного научно-популярного журнала «Химия и жизнь — XXI век» (некоторые статьи в сокращённом виде);

<http://www.hij.ru> — научно-популярный журнал «Химия и жизнь» (архив журнала за 45 лет);

<http://kontren.narod.ru> — учебно-информационный сайт «КонТрен — Химия для всех» (тесты, олимпиадные задачи, ЕГЭ, ссылки на интернет-ресурсы);

<http://www.fipi.ru/> — сайт Федерального института педагогических измерений (ФИПИ). Информация для подготовки к ЕГЭ;

<http://www.chem.msu.ru/> — сайт химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова. Раздел «Электронная библиотека учебных материалов по химии» (электронные учебники, учебные видеоматериалы, задачи химических олимпиад и т.д.);

<http://window.edu.ru/> — единое окно доступа к цифровым образовательным ресурсам;

<http://www.en.edu.ru/> — естественно-научный образовательный портал (составная часть федерального портала «Российское образование»; содержит ресурсы и ссылки на ресурсы по естественно-научным дисциплинам (физика, химия и биология);

<http://www.virtulab.net/> — виртуальная лаборатория (интерактивные практические работы и опыты);

<http://olymp.psu.ru/> — олимпиада «Юные таланты».

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение в органическую химию	
§ 1. Органическая химия как наука.....	5
§ 2. Теория химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.....	10
§ 3. Электронное строение атома углерода и других органогенных элементов.....	17
§ 4. Химические связи в молекулах органических соединений.....	22
§ 5. Особенности реакций в органической химии.....	28

I. УГЛЕВОДОРОДЫ

Глава 1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 6. Электронное и пространственное строение алканов.....	36
§ 7. Гомологический ряд, номенклатура и изомерия алканов.....	41
§ 8. Физические и химические свойства алканов.....	52
§ 9. Получение и применение предельных углеводородов.....	65
§ 10. Вывод химических формул.....	70

Глава 2. НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 11. Алкены.....	75
§ 12. Физические и химические свойства алкенов.....	82
§ 13. Получение и применение этиленовых углеводородов.....	91
§ 14. Алкадиены.....	95
§ 15. Натуральный и синтетический каучуки.....	101
§ 16. Алкины.....	104
§ 17. Физические и химические свойства алкинов.....	109

Глава 3. ЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

§ 18. Циклоалканы и циклоалкены.....	117
§ 19. Ароматические углеводороды (арены).....	125
§ 20. Свойства бензола.....	130
§ 21. Химические свойства гомологов бензола.....	137
§ 22. Стирол.....	143
§ 23. Получение и применение бензола и его гомологов.....	146
§ 24. Классификация и сравнительная характеристика углеводородов....	150

II. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОВ

Глава 4. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ И ГИДРОКСИЛЬНЫЕ

ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОВ

§ 25. Галогенопроизводные углеводов	154
§ 26. Спирты	159
§ 27. Свойства предельных одноатомных спиртов	164
§ 28. Получение и применение спиртов	173
§ 29. Многоатомные спирты	176
§ 30. Фенолы	180
§ 31. Ароматические спирты	187

Глава 5. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 32. Альдегиды и кетоны. Строение карбонильной группы	188
§ 33. Физические и химические свойства предельных карбонильных соединений	192
§ 34. Получение и применение карбонильных соединений	201

Глава 6. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

§ 35. Карбоновые кислоты	206
§ 36. Химические свойства карбоновых кислот	210
§ 37. Получение и применение карбоновых кислот	221
§ 38. Двухосновные, непредельные и ароматические кислоты	225
§ 39. Эфиры	235
§ 40. Жиры	243
§ 41. Мыла и синтетические моющие средства	248

Глава 7. АМИНЫ

§ 42. Амины	253
§ 43. Анилин	260

III. БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Глава 8. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

§ 44. Аминокислоты	263
§ 45. Белки	271

Глава 9. УГЛЕВОДЫ

§ 46. Моносахариды	280
--------------------------	-----

§ 47. Дисахариды	290
§ 48. Полисахариды. Крахмал	293
§ 49. Полисахариды. Целлюлоза	297

IV. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 50. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	302
§ 51. Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	305
§ 52. Шестичленные гетероциклы с двумя гетероатомами. Конденсированные гетероциклические соединения.	309
§ 53. Нуклеиновые кислоты	311
§ 54. Классификация органических соединений. Генетическая связь между классами органических соединений	317

V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Глава 10. ХИМИЯ И ЗДОРОВЬЕ

§ 55. Химия и пища. Вредные привычки	322
§ 56. Ферменты. Витамины	329
§ 57. Гормоны. Лекарственные препараты	334

Глава 11. ХИМИЯ И ЭНЕРГЕТИКА.

ПРИРОДНЫЕ ИСТОЧНИКИ УГЛЕВОДОРОДОВ

§ 58. Природный и попутный нефтяной газы. Нефть	340
§ 59. Коксохимическое производство	347

Глава 12. ХИМИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ. ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРОВ

§ 60. Высокомолекулярные соединения (полимеры)	350
§ 61. Искусственные и синтетические волокна	356

ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ	362
Приложения	374
Ответы к расчётным задачам	381
Предметный указатель	383
Дополнительная литература и интернет-источники	387

Учебное издание
ФГОС
Инновационная школа

Новошинский Иван Иванович
Новошинская Нина Степановна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие для 10 класса
общеобразовательных организаций

Углублённый уровень

Руководитель Центра естественно-научных дисциплин *С.В. Банников*
Редактор *И.А. Костенчук*
Художественный редактор *А.С. Побезинский*
Художник *Э.В. Ленчевская*
Корректор *В.В. Варкова*
Вёрстка *Л.Х. Матвеевой*

Подписано в печать 20.02.24. Формат 70×90/16.
Бумага офсетная. Печать офсетная. Усл. печ. л. 28,08.
Тираж 2000 экз. Изд. № 08094.
Заказ № 27173.

ООО «Русское слово — учебник».
115114, Москва, Шлюзовая наб., д. 8, стр. 1.
Тел.: (495) 969-24-54, (499) 689-02-65
(отдел реализации и интернет-магазин).

Вы можете приобрести книги в интернет-магазине:
www.russkoe-slovo.ru
e-mail: zakaz@russlo.ru

ISBN 978-5-533-03092-2



Отпечатано в типографии ООО «ЛД-ПРИНТ»,
196643, Россия, г. Санкт-Петербург, п. Сапёрный,
ш. Петрозаводское, д. 61, стр. 6,
тел. (812) 462-83-83, e-mail: office@ldprint.ru